

# Chalkogenanthrene und Übergangsmetallhalogenide - Komplexbildung und Redox-Reaktionen

## DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Michael Bockshecker**

aus

Bonn

Bonn, Juni 2015





Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Johannes Beck
2. Gutachter: Prof. Dr. Robert Glaum

Tag der Promotion: 14.10.2015

Erscheinungsjahr: 2015

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter  
[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online/](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online/) elektronisch publiziert.



# Überblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der Chalkogenanthrene Thianthren (TA), Selenanthren (SeA) und Phenoxathiin (PhA) gegenüber Lewis-sauren Metallhalogeniden der Summenformel  $\text{MX}_5$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und  $\text{WOCl}_4$  untersucht. Neben Gasphasenreaktionen unter den Bedingungen des Chemischen Transportes wurden auch solvothermale Reaktionen in Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) und Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) durchgeführt. Die entstandenen Verbindungen wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht.

In den Gasphasenreaktionen wurden neutrale Komplexe  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) erhalten, in denen das Chalkogenanthren monodentat über eins der beiden Chalkogen-Atome, im Falle des Phenoxathiins über das Schwefel-Atom, am Lewis-sauren Metall-Atom koordiniert. Hauptsächlich in solvothermalen Synthesen entstanden Radikalkationen der Chalkogenanthrene in Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ). In deren Strukturen liegen die Thianthrenyl-Radikalkationen isoliert und die Selenanthrenyl-Radikalkationen in Paaren vor.

Bei den solvothermalen Umsetzungen gelang es, die Zwischenstufen  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6] \cdot x \text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ;  $x = 0, 1$ ) und  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) abzufangen. Der von H. BOCK et al. vorgeschlagene Mechanismus, der Abstraktion eines Chlorid-Ions vom Lösungsmittel durch das Metallhalogenid und anschließender Oxidation des Chalkogenanthrens durch das intermediäre  $\text{CHCl}_2^+$ -Ion konnte bestätigt werden.

Die Umsetzungen der Chalkogenanthrene mit  $\text{WOCl}_4$  führt ebenfalls zur Ausbildung von Radikalkationen  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  ( $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ). Diese liegen in Dimeren vor, die zu eindimensionalen Stapeln angeordnet sind. Das Anion besteht aus polymeren  ${}^\infty_1[\text{WOCl}_4^-]$ -Strängen. Magnetische Messungen ergeben Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit und bestätigen die Oxidationsstufe +V für das Wolfram-Atom. Die drei Substanzen sind Halbleiter, wobei die Leitfähigkeit von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  über  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  nach  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$  sinkt. Dies geht einher mit der Stärke der Dimeren-Bildung zwischen den Chalkogenanthrenyl-Radikationen. Quantenchemische Rechnungen unterstützen das Modell der abnehmenden Bindungsstärke in der Reihe Se-Se, S-S, S-O und die Zunahme der Elektronen-Delokalisation in dieser Reihe.



## Abstract

The present work deals with reactions between the chalcogenanthrenes thianthrene (TA), selenanthrene (SeA) and phenoxathiin (PhA) towards lewis acid metal penta-halides  $MX_5$  (with  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) and  $WOCl_4$ . Besides gas phase reactions under the conditions of chemical transport, solvothermal reactions in dichloromethane ( $CH_2Cl_2$ ), dibromomethane ( $CH_2Br_2$ ) and chloroform ( $CHCl_3$ ) were performed as well. The formed products were characterised by single-crystal x-ray diffraction.

Neutral complexes of  $MX_5(ChA)$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, SeA, PhA$ ) were obtained from the gas phase. The chalcogenanthrene coordinates in monodentate way via one of the two chalcogen atoms, in case of phenoxathiin via the sulfur atom, to the lewis acidic metal atom. Predominantly in solvothermal syntheses radical cations in compounds  $(ChA)[MCl_6]$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $ChA = TA, SeA$ ) were obtained. In the respective structures the thianthrenyl radical ions are isolated and the selenanthrenyl radical ions are paired.

The solvothermal reactions succeeded to capture the intermediates  $[ChA-CH_2X][MX_6] \cdot x CH_2X_2$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, SeA, PhA$ ;  $x = 0, 1$ ) and  $[ChA-CHCl_2][MCl_6]$  ( $M = Nb, Ta$ ;  $ChA = TA, SeA, PhA$ ). The proposed mechanism of H. BOCK et al., which is the abstraction of a chloride ion from the solvent through the metal halide followed by an oxidation of the chalcogenanthrene through the intermediate  $CHCl_2^+$  ion could be confirmed.

The reactions of chalcogenanthrenes with  $WOCl_4$  lead also to the formation of radical ions  $(ChA)[WOCl_4]$  ( $ChA = TA, SeA, PhA$ ). They form pairs and build one dimensional stacks of equidistant dimers. The anions are arranged in polymeric  $^{\infty}_1[WOCl_4^-]$  chains. Magnetic measurements shows paramagnetism of one unpaired electron per formula unit and confirm the oxidation state +V for the tungsten atom. All three products are semiconductors, which the conductivity decreasing from  $(PhA)[WOCl_4]$  over  $(TA)[WOCl_4]$  to  $(SeA)[WOCl_4]$ . This comes along with the strength of dimerization between the chalcogenanthrenyl radical ions. Quantum mechanical calculations supports the model of the decreasing bond strength in the series Se-Se, S-S, S-O with the electron delocalisation increasing in this series.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Chalkogenanthrene und Metallpentahalogenide</b>	<b>13</b>
2.1	Neutrale Chalkogenanthren-Komplexe . . . . .	13
2.1.1	Synthese von $\text{MX}_5(\text{ChA})$ . . . . .	13
2.1.2	Strukturanalyse von $\text{MX}_5(\text{ChA})$ . . . . .	15
2.1.3	Vergleich der Strukturen von $\text{MX}_5(\text{ChA})$ . . . . .	16
2.2	Ionische Chalkogenanthren-Verbindungen . . . . .	29
2.2.1	Synthese von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ . . . . .	29
2.2.2	Strukturanalyse von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ . . . . .	31
2.2.3	Vergleich der Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ . . . . .	34
2.2.4	Synthese von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ . . . . .	50
2.2.5	Strukturanalyse von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ . . . . .	51
2.2.6	Diskussion der Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ . . . . .	53
2.3	Radikalionensalze der Chalkogenanthrene . . . . .	59
2.3.1	Synthese von $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$ . . . . .	59
2.3.2	Strukturanalyse von $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$ . . . . .	60
2.3.3	Vergleich der Strukturen von $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$ . . . . .	61
2.3.4	Diskussion der Bildung der Radikalionensalze $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$ . . .	72
2.4	Weitere Chalkogenanthren-Verbindungen . . . . .	78
2.4.1	Synthese der Halogenidooxidometallate $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$ . . . . .	78
2.4.2	Strukturanalyse von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$ . . . . .	80
2.4.3	Vergleich der Strukturen von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$ . . . . .	83
2.4.4	Diskussion der Strukturen von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$ . . . . .	93

<b>3</b>	<b>Chalkogenanthrene und <math>\text{WOCl}_4</math></b>	<b>94</b>
3.1	Radikalionensalze der Chalkogenanthrene . . . . .	94
3.1.1	Synthese von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	95
3.1.2	Strukturanalyse von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	96
3.1.3	Diskussion der Strukturen von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	96
3.1.4	Magnetische Messungen von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	108
3.1.5	Leitfähigkeitsmessungen von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	114
3.1.6	Quantenchemische Rechnungen von $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	120
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>122</b>
<b>5</b>	<b>Arbeitstechniken und Untersuchungsmethoden</b>	<b>128</b>
5.1	Arbeitstechniken . . . . .	128
5.1.1	Schutzgas-Vakuumanlage . . . . .	128
5.1.2	Ampullen . . . . .	129
5.1.3	Öfen . . . . .	130
5.1.4	Handschuhkasten . . . . .	130
5.1.5	Einkristallpräparation . . . . .	130
5.2	Untersuchungsmethoden . . . . .	132
5.2.1	Röntgenbeugung an Einkristallen . . . . .	132
5.2.2	Magnetische Suszeptibilität . . . . .	132
5.2.3	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	133
5.3	Sonstiges . . . . .	133
5.3.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	133
5.3.2	Verwendete Programme . . . . .	134



<b>6</b>	<b>Einkristallstrukturdaten</b>	<b>135</b>
6.1	Neutrale Chalkogenanthren-Komplexe . . . . .	135
6.1.1	NbCl <sub>5</sub> (TA) . . . . .	135
6.1.2	TaCl <sub>5</sub> (TA) . . . . .	139
6.1.3	NbBr <sub>5</sub> (TA) . . . . .	143
6.1.4	TaBr <sub>5</sub> (TA) . . . . .	147
6.1.5	NbCl <sub>5</sub> (SeA) . . . . .	151
6.1.6	TaCl <sub>5</sub> (SeA) . . . . .	155
6.1.7	NbBr <sub>5</sub> (SeA) . . . . .	159
6.1.8	TaBr <sub>5</sub> (SeA) . . . . .	163
6.1.9	NbCl <sub>5</sub> (PhA) . . . . .	167
6.1.10	TaCl <sub>5</sub> (PhA) . . . . .	171
6.1.11	NbBr <sub>5</sub> (PhA) . . . . .	175
6.1.12	TaBr <sub>5</sub> (PhA) . . . . .	179
6.2	Ionische Chalkogenanthren-Verbindungen . . . . .	183
6.2.1	[TA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	183
6.2.2	[TA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	187
6.2.3	[TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ] . . . . .	191
6.2.4	[TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] . . . . .	195
6.2.5	[SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	199
6.2.6	[SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	203
6.2.7	[SeA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	208
6.2.8	[PhA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	213
6.2.9	[PhA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	217
6.2.10	[PhA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ] . . . . .	221
6.2.11	[PhA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] . . . . .	225
6.2.12	[TA-CHCl <sub>2</sub> ][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	229
6.2.13	[TA-CHCl <sub>2</sub> ][TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	233
6.2.14	[SeA-CHCl <sub>2</sub> ][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	237
6.2.15	[SeA-CHCl <sub>2</sub> ][TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	241
6.2.16	[PhA-CHCl <sub>2</sub> ][NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	245
6.2.17	[PhA-CHCl <sub>2</sub> ][TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	249

6.3	Radikalionensalze der Chalkogenanthrene . . . . .	253
6.3.1	(TA)[NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	253
6.3.2	(TA)[TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	256
6.3.3	(SeA)[NbCl <sub>6</sub> ] . . . . .	259
6.3.4	(SeA)[TaCl <sub>6</sub> ] . . . . .	263
6.4	Weitere Chalkogenanthren-Verbindungen . . . . .	267
6.4.1	[Nb <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> (OPh) <sub>6</sub> ] . . . . .	267
6.4.2	[TA-CH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	272
6.4.3	[SeA-CH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	277
6.4.4	[SeA-CH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> [Ta <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	282
6.4.5	[SeA-CH <sub>2</sub> Br] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>18</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	287
6.4.6	[TA-CHCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] . . . . .	292
6.4.7	[TA-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>18</sub> ] . . . . .	297
6.5	Chalkogenanthrene und WOCl <sub>4</sub> . . . . .	302
6.5.1	(TA)[WOCl <sub>4</sub> ] . . . . .	302
6.5.2	(SeA)[WOCl <sub>4</sub> ] . . . . .	305
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>309</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>314</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>325</b>

# 1 Einleitung

Die Untersuchung von leitfähigen molekularen Materialien ist seit den 40er Jahren des 20. Jahrhunderts im Fokus der Forschung. Das Hauptaugenmerk liegt auf der Anordnung von radikalischen Molekülen im Kristall. Ungepaarte Elektronen, sogenannte Spinzentren, wie sie im Radikal vorhanden sind, sorgen für neue chemische und physikalische Eigenschaften. Dabei interessieren vor allem die magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Obwohl Radikale sehr reaktiv und kurzlebig sind, ist es möglich, diese über ein  $\pi$ -Elektronen-System innerhalb des Moleküls zu stabilisieren. Vor allem schwerere Atome wie der Schwefel spielen bei der Stabilisierung eine entscheidende Rolle. Die freien Elektronenpaare des Schwefels haben in etwa die selbe energetische Lage wie die  $\pi$ -Orbitale des Kohlenstoff, wodurch die Stabilität von Radikalen erhöht werden kann. Daher ist es nicht verwunderlich, dass viele der bekannten leitfähigen organischen Substanzen aus Aromaten bestehen, die zum Teil aus Schwefel aufgebaut sind.

Organische Radikale sind vor allem dann interessant, wenn sie von planarer Struktur sind. Durch die Planarität sind die Moleküle in der Lage Stapel auszubilden, sodass eine Wechselwirkung der Spinzentren erfolgen kann. Ein genaues Verständnis dieser Wechselwirkung ist wichtig für die Darstellung neuer multifunktionaler Materialien. Leitfähige Materialien aus organischen Molekülen werden gemeinhin als „Organische Metalle“ bezeichnet. Im Gegensatz zu den anorganischen Materialien sind Organische Metalle sowohl unter milderer Bedingungen (niedrige Temperatur bei der Synthese) als auch wesentlich kostengünstiger herstellbar. Aber viel wichtiger ist das Spektrum der Möglichkeiten organischer Verbindungen. Ihnen ist nur schwer ein Limit zu setzen, bezogen auf Größe und/oder Aufbau des Moleküls<sup>[1]</sup>. Von den aktuell 92 Millionen bekannten organischen und anorganischen Verbindungen<sup>1</sup> überschreitet die Anzahl der organischen die der anorganischen um ein zehnfaches.

---

<sup>1</sup><http://www.cas.org/content>

Die Anwendungsgebiete in der modernen Technik sind vielfältig. Dazu gehören unter anderem organische Leuchtdioden<sup>[2–4]</sup> (OLED), organische Solarzellen<sup>[5–7]</sup> (OPV), organische Feldeffekttransistoren<sup>[8–11]</sup> (OFET) und organische Dünnschichttransistoren<sup>[12–15]</sup> (OTFT).

Erstmals in Erscheinung trat die elektrische Leitfähigkeit in organischen Verbindungen in den 1940ern. Doch erst 1954 gelang es AKAMATU et al. Perylenbromid<sup>[16]</sup> herzustellen, der ersten Verbindung, mit einem signifikanten Leitfähigkeitsanstieg. Mit einer Leitfähigkeit von bis zu  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur zeigte Perylenbromid halbleitende Eigenschaften.

Das Interesse an „Organischen Metallen“ nahm im Jahre 1973 stark zu, als FERRARIS et al. den Charge-Transfer Komplex TTF·TCNQ synthetisierten<sup>[17]</sup>. Der Donor Tetrathiafulvalen<sup>[18]</sup> (TTF) überträgt formal ein Elektron an den Akzeptor Tetracyanoquinodimethan<sup>[19]</sup> (TCNQ). TTF·TCNQ zeigt ein metallisches Verhalten bis zu einer Temperatur von 66 K mit einer Leitfähigkeit von  $1 \cdot 10^6 \text{ S cm}^{-1}$ <sup>[23]</sup>. Die gute Leitfähigkeit ist bedingt durch die Anordnung der Moleküle im Kristall, in dem Kationen (TTF) und Anionen (TCNQ) getrennt voneinander in Stapeln vorliegen (Abb. 1.1).

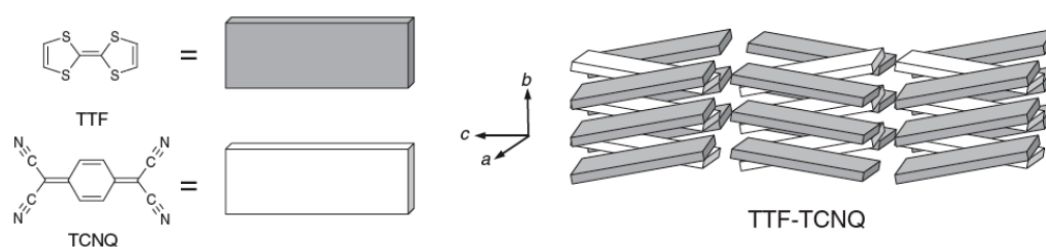


Abb. 1.1: Molekulare Baueinheiten von TTF und TCNQ (**links**) und ihre Anordnung in der Kristallstruktur von TTF·TCNQ (**rechts**). Die Abbildung wurde der Literatur entnommen<sup>[24]</sup>.

Sowohl Donor als auch Akzeptor haben ungepaarte Elektronen, die über alle Moleküle im Stapel delokalisiert sind. Durch die Delokalisierung wird ein metallischer Zustand erreicht<sup>[20,21]</sup>, ohne Delokalisierung wird ein paramagnetischer Isolator ausgebildet<sup>[20,21]</sup>. Für einen metallischen Leiter sind daher einige Kriterien essenziell. Zum einen die ungepaarten Elektronen, die innerhalb eines Stapels delokalisiert vorliegen und zum anderen eine Kristallstruktur mit äquidistanten Stapeln, in der keinerlei oder nur sehr geringe Wechselwirkungen zwischen den einzelnen ungepaarten Elektronen stattfinden<sup>[22]</sup>.

Durch die Planarität beider Moleküle und die Tatsache, dass diese in Stapeln angeordnet sind, herrscht eine gute Überlappung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen. Als Folge der Überlappung wird ein Leitungsband ausgebildet. Der tatsächliche Ladungsträgeraustausch zwischen TTF und TCNQ beträgt 0.59 Elektronen, was durch die Formel  $\text{TTF}^{0.59+} \cdot \text{TCNQ}^{0.59-}$  ausgedrückt werden kann. Das **Highest Occupied Molecular Orbital** (HOMO) jedes TTF-Moleküls ist somit etwas mehr als zur Hälfte besetzt. Die gemessene Leitfähigkeit erfolgt anisotrop entlang der Stapel, wodurch TTF·TCNQ zu den eindimensionalen elektrischen Leitern zählt. Eindimensionale Strukturen weisen zumeist ein halb gefülltes Leitungsband auf und sind folglich anfällig für eine Peierls-Verzerrung<sup>[25]</sup>. Dieses wird bei TTF·TCNQ beim Abkühlen unter 54 K beobachtet. Bei dieser Temperatur durchläuft die Substanz einen Metall-Isolator-Übergang. Es kommt zu einer kovalenten Dimeren-Bildung der TTF-Radikalkationen und den Verlust der elektrischen Leitfähigkeit aufgrund der Aufspaltung des Energiebandes. In Abbildung 1.2 ist die Peierls-Verzerrung für TTF·TCNQ schematisch dargestellt.

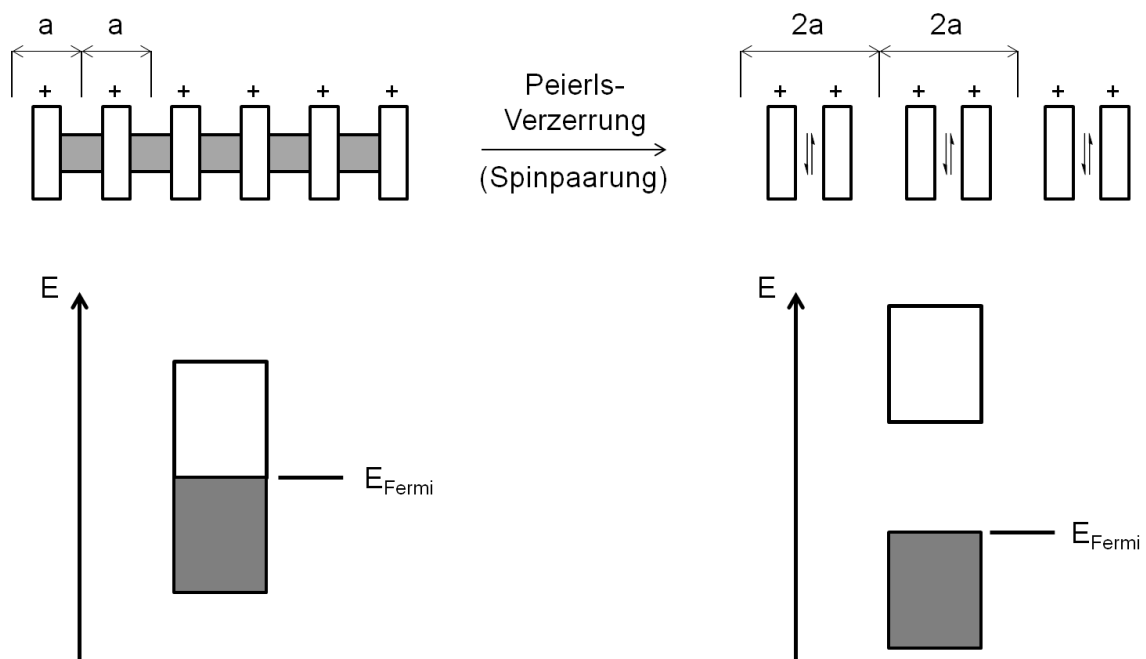


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung. **Links:** TTF-Radikale mit äquidistantem Abstand ( $a$ ). Durch die Überlappung der Orbitale sind die Elektronen frei beweglich, sodass metallische Leitfähigkeit vorhanden ist. **Rechts:** Die Ausbildung von TTF-Paaren führt zur Verdopplung der Elementarzelle ( $2a$ ). Freie Elektronen sind in kovalenten Bindungen gepaart. Der Aufspaltung des Energiebandes folgt der Verlust der metallischen Leitfähigkeit über einen Halbleiter hin zum Isolator.

Die Erfahrungen mit TTF haben gezeigt, dass dieses Molekül ein hervorragender Baustein für Organische Metalle ist<sup>[26]</sup>. Um bei einer Halbbesetzung des Leitungsbandes den Metall-Isolator-Übergang zu unterbinden, oder die Temperatur, bei der dieser Vorgang stattfindet, herabzusenken, haben sich zwei Techniken aus chemischer Sicht bewährt.

Anfangen mit dem Austausch des Schwefels in TTF durch seine höheren Homologen Selen oder Tellur<sup>[27,28]</sup>, wird eine Zunahme der intermolekularen Wechselwirkung der Stapel aus den entsprechenden Donormolekülen erreicht, da sowohl Selen (1.9 Å) als auch Tellur (2.06 Å) größere Van-der-Waals-Radien als Schwefel (1.8 Å) aufweisen. Eine weitere Möglichkeit ist die Modifikation des TTFs durch die Substitution der Wasserstoff-Atome durch Alkyl(-chalkogeno)gruppen<sup>[29,30]</sup>, um die strukturelle Dimensionalität zu erhöhen. Abbildung 1.3 zeigt einige der Modifikationsmöglichkeiten des TTFs.

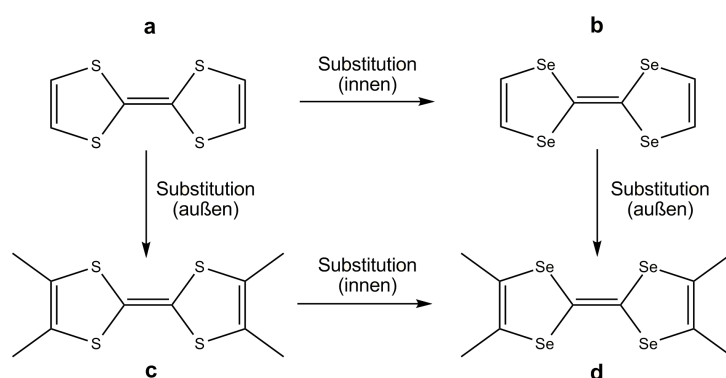


Abb. 1.3: Beispielhafte Modifikationen des TTFs. **a**: TTF. **b**: Durch den Austausch von Schwefel gegen Selen entsteht Tetraselenafulvalen (TSF). **c**: Eine Substitution der Wasserstoff-Atome durch Methylgruppen am TTF ergibt Tetramethyltetrathiafulvalen (TMTTF). **d**: Selbiges am TSF führt zum Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF).

Die Modifikationen am TTF-Molekül sorgen dafür, dass die daraus resultierenden Donormoleküle ein zweidimensionales Netzwerk ausbilden können. Dies führt nicht nur zu einer Verschiebung des Metall-Isolator-Übergangs zu tieferen Temperaturen, sondern kann auch zu Supraleitfähigkeit führen. So wurde im Jahre 1974 von ENGLER et al. aus Tetraselenafulvalen (TSF) und TCNQ die Verbindung TSF·TCNQ<sup>[27]</sup> synthetisiert, dessen Metall-Isolator-Übergang bei einer niedrigeren Temperatur stattfindet als im TTF·TCNQ.

Donormoleküle, die in Verbindungen mit einer guten elektrischen oder gar Supraleitfähigkeit vorkommen, sind meist vom TTF abgeleitet (Abb. 1.4). Eine ausführliche Übersicht der Synthesemöglichkeiten der Donormoleküle ist der Literatur zu entnehmen<sup>[31]</sup>.

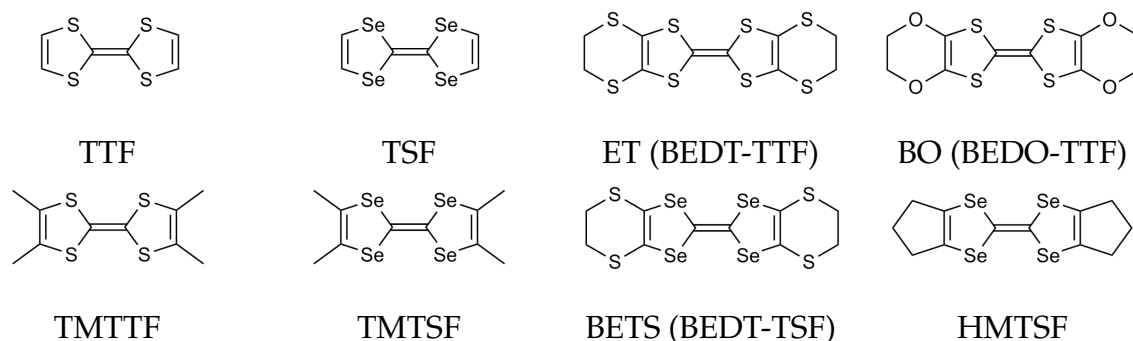


Abb. 1.4: Strukturen von Donormolekülen, die prinzipiell für Organische Metalle in Frage kommen. Von links oben nach rechts unten: Tetrathiafulvalen, Tetraselenafulvalen, Tetramethyltetrathiafulvalen, Tetramethyltetraselenafulvalen, Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalen, Bis(ethylenedioxy)tetrathiafulvalen, Bis(ethylenedithio)tetraselenafulvalen, Hexamethyltetraselenafulvalen.

1979 synthetisierten BECHGAARD et al. die ersten Organischen Metalle, die Supraleitfähigkeit aufwiesen. Die Zusammensetzung der seitdem Bechgaard-Salz<sup>[32]</sup> benannten Verbindungen lauten  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ , wobei das X für ein anorganisches, monovalentes Anion steht ( $\text{X} = \text{PF}_6^-, \text{AsF}_6^-, \text{SbF}_6^-, \text{TaF}_6^-$ ). Jede dieser Verbindungen ist bei Raumtemperatur metallisch leitend ( $400 - 800 \text{ S cm}^{-1}$ ). Bechgaard-Salze sind, genau wie  $\text{TSF} \cdot \text{TCNQ}$ , Charge-Transfer Komplexe. Durch die 2:1-Zusammensetzung wird ein Elektron von zwei TMTSF-Molekülen auf ein Metallhalogenid übertragen. Die pro Molekül TMTSF erzeugte Formalladung von  $+1/2$  führt zu einer  $3/4$ -Besetzung des HOMO. Der Übergang zur Supraleitfähigkeit aller Bechgaard-Salze erfolgt bei Drücken zwischen 5 - 12 kbar. Ein Druck von 12 kbar auf  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  sorgt nicht nur für Supraleitfähigkeit bei 0.9 K<sup>[33]</sup>, sondern verhindert auch den Metall-Isolator-Übergang, der unter Atmosphärendruck bei 12 K stattfindet. Ein Vergleich mit den isomorphen Verbindungen  $(\text{TMTTF})_2\text{X}$  zeigt, dass diese hingegen nur halbleitend sind<sup>[34]</sup>. Der Unterschied liegt bei den Chalkogen-Atomen und dem daraus resultierenden intermolekularen Abstand der Donormoleküle (Abb. 1.5).

Beide Strukturen sind aus TMTTF- bzw. TMTSF-Stapeln aufgebaut. Der Abstand zweier Schwefel-Atome zu einem benachbarten Molekül des Stapels beträgt 3.82 Å und 3.84 Å im  $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ , zum benachbarten Stapel sind es 3.86 Å und 3.89 Å. Diese Abstände sind größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Schwefel-Atome (3.60 Å). Es erfolgt nur eine schwache Wechselwirkung zwischen den einzelnen Paaren, sowohl intra- als auch intermolekular. Beim  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  betragen die selben Abstände 3.79 Å und 3.86 Å bzw. 3.74 Å und 3.84 Å. Die Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Selen-Atome beträgt 3.80 Å. Somit erfolgt nicht nur intramolekular eine Wechselwirkung zwischen den TMTSF-Molekülen, sondern auch intermolekular. Dadurch wird eine höhere Delokalisierung erreicht, die zu einer signifikanten Verbesserung der Leitfähigkeit führt.

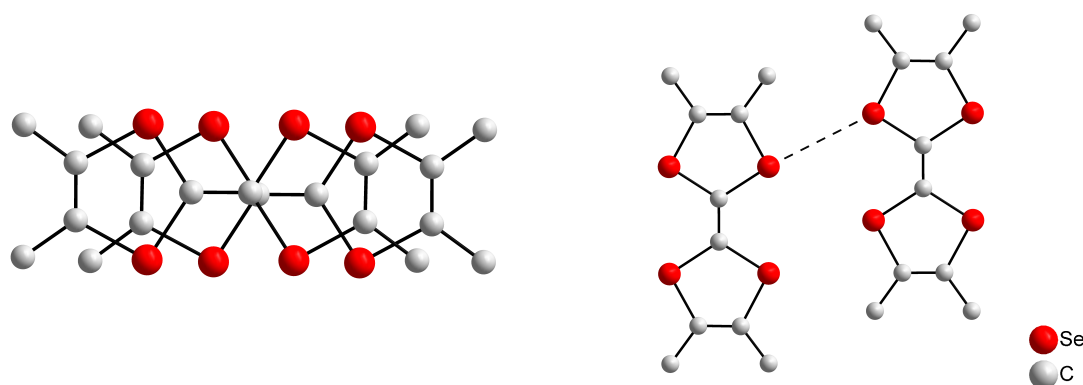


Abb. 1.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ <sup>[32]</sup>. **Links:** Blick entlang des Stapels aus TMTSF-Molekülen. Die Moleküle liegen nicht kongruent zueinander, sondern sind leicht parallel zu den Molekülebenen versetzt. **Rechts:** Zwei TMTSF-Moleküle im intermolekularen Se–Se-Abstand (gestrichelte Linie).

Mit  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  folgte wenig später ein weiteres Bechgaard-Salz, welches auch zugleich der erste Supraleiter unter Atmosphärendruck war<sup>[35]</sup>. Der Übergang zum Supraleiter erfolgt bei 1.3 K - 1.5 K. Im Gegensatz zu den anderen Bechgaard-Salzen wird  $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$  bei niedrigen Temperaturen nicht zum Isolator. Dieser Übergang wird durch die Ausbildung von  $\text{O} \cdots \text{H}$ -Bindungen zwischen dem Chlorat-Ion und den Wasserstoff-Atomen des TMTSFs, welche die Kristallstruktur stabilisieren<sup>[36]</sup>, gehemmt. Dies ist ein Beweis dafür, dass transversale Wechselwirkungen zwischen Donormolekül und anorganischem Anion oder Stapeln aus Donormolekülen ebenfalls



wichtig für eine metallische Leitfähigkeit hin zu tiefen Temperaturen sind<sup>[37,38]</sup>. Des Weiteren haben die bisherigen Ergebnisse gezeigt, dass nicht nur eine einheitliche Kristallstruktur, in der Donor- und/oder Akzeptormoleküle getrennt voneinander in möglichst äquidistanten Stapeln vorliegen, sondern auch ein Charge-Transfer zwischen Donor und Akzeptor ( $D^{\rho+} \cdot A^{\rho-}$ ) von  $0.5 \leq \rho < 1$  gleichermaßen dafür verantwortlich sind, dass hohe elektrische Leitfähigkeit auftritt<sup>[20,39–43]</sup>.

Die zweite Familie von organischen Materialien, in denen Supraleitfähigkeit entdeckt wurde, beruht auf dem Donor BEDT-TTF<sup>[44]</sup> (folglich ET abgekürzt). ET wurde 1978 von MIZUNO et al. synthetisiert und zählt zu den variabelsten Donormolekülen. Im Vergleich zu TMTSF oder TTF ist ET aufgrund der terminalen Ethylengruppen der beiden  $C_4S_2$ -Ringe nicht planar, wodurch die Stapelbildung beeinflusst wird. Zudem können die terminalen Ethylengruppen in zwei Konformationen vorliegen, ekliptisch und gestaffelt<sup>[45]</sup> (Abb. 1.6). Die zusätzlichen Schwefel-Atome im terminalen Ring gestatten ET, intermolekular mit anderen Donormolekülen Wechselwirkungen einzugehen. Durch die zusätzlichen Wechselwirkungen wird die Dimensionalität erhöht. Die meisten ET-Verbindungen sind daher zweidimensionale Leiter. ET-Moleküle bilden hauptsächlich Charge-Transfer Komplexe der Zusammensetzung  $(ET)_2X$  ( $X$  = monovalentes Anion). Seltener Möglichkeiten sind  $(ET)X$ ,  $(ET)_3X_2$ ,  $(ET)_3X_2(\text{solvent})_2$ ,  $(ET)_2X(\text{solvent})_n$  mit  $n = 1/2, 1, 2, 3$ . Im Gegensatz zu TMTSF bildet ET nicht nur unterschiedliche Strukturen, sondern auch Zusammensetzungen aus.

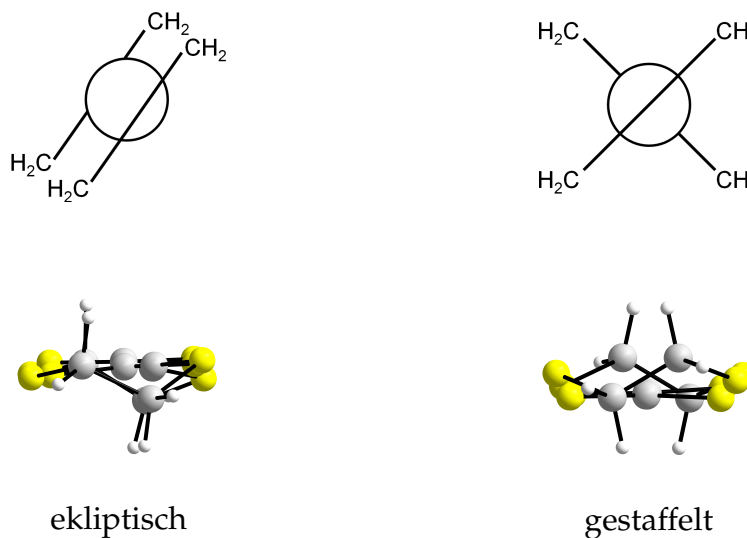


Abb. 1.6: Konformationen der terminalen Ethylengruppen im ET-Molekül, entnommen aus der Kristallstruktur von  $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu(CN)[N(CN)}_2\text{]}$ <sup>[46]</sup>. Für einen besseren Überblick wurden einige Kohlenstoffatome nicht dargestellt.

Ein Beispiel für die Variabilität von ET sind die Verbindungen mit dem Perrhenat-Ion. Hier existieren die Phasen  $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$  und  $(\text{ET})_3(\text{ReO}_4)_2$ . Für  $(\text{ET})_3(\text{ReO}_4)_2$  existieren zudem drei unterschiedliche Morphologien  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ <sup>[47]</sup>. Wie die Morphologien der ET-Moleküle in verschiedenen Strukturen unterschieden werden können, ist der Abbildung 1.7 zu entnehmen. Dort wird eine kleine Auswahl an Anordnungen der ET-Moleküle im Kristall dargestellt.

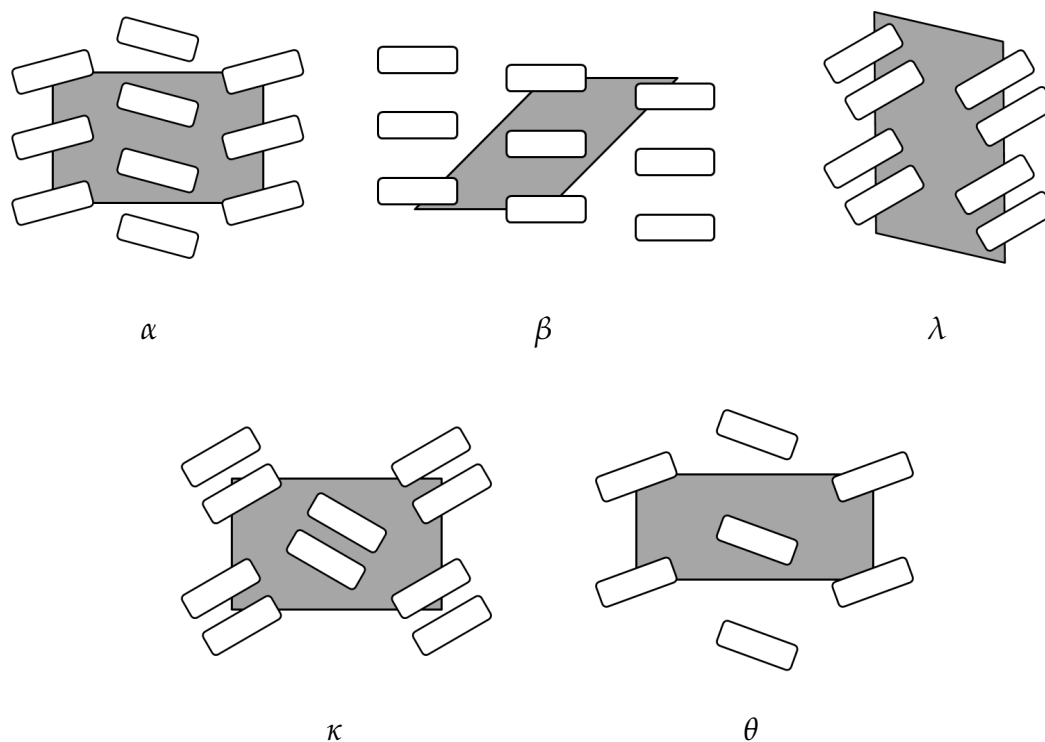


Abb. 1.7: Ausgewählte Beispiele der verschiedenen ET-Morphologien. Gezeigt wird die unterschiedliche Anordnung von ET-Molekülen (weiße Rechtecke) im Kristall (Elementarzelle, graues Rechteck).

$(\text{ET})_2\text{ReO}_4$  ist zugleich der erste Supraleiter der ET-Familie mit einer Leitfähigkeit von  $200 \text{ S cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur<sup>[48]</sup>. Unter Atmosphärendruck ist diese Verbindung metallisch leitend bis 81 K, ehe sie zum Isolator übergeht. Beim Anlegen von 4 kbar wird der Übergang gehemmt und  $(\text{ET})_2\text{ReO}_4$  wird bei 2 K zum Supraleiter. Der Druck führt zu kürzeren intermolekularen Abständen der ET-Moleküle und somit zu einer besseren Wechselwirkung unter Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes<sup>[49]</sup>. Anders als bei TTF- oder TMTSF-Komplexen erfolgt die größte Leitfähigkeit der ET-Komplexe nicht entlang der Stapel, sondern in der Ebene senkrecht zu den Stapeln.

1979 folgte mit  $\beta$ -(ET) $_2$ I $_3$  der zweite Supraleiter unter Atmosphärendruck mit einer Sprungtemperatur von 1.5 K<sup>[50]</sup>. Als Sprungtemperatur wird die Temperatur bezeichnet, bei der ein Metall zum Supraleiter wird. Die Sprungtemperatur eines Supraleiters kann durch das Anlegen eines Druckes erhöht werden. Eine Druckerhöhung auf 1 kbar sorgt bei  $\beta$ -(ET) $_2$ I $_3$  zur Steigerung der Sprungtemperatur auf 8 K. Wie anhand des Präfix  $\beta$  ersichtlich ist, existieren mehrere Kristallstrukturen von (ET) $_2$ I $_3$ , die alle nicht isomorph zueinander sind. (ET) $_2$ I $_3$  kann vier der fünf Morphologien gemäß Abbildung 1.7 ausbilden<sup>[51–53]</sup>.

Die Packung der ET-Moleküle im Kristall ist von verschiedenen Faktoren abhängig, darunter die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den ET-Molekülen, zwischen den Akzeptormolekülen bzw. Anionen oder zwischen ET- und Akzeptormolekülen bzw. Anionen. Weiterhin spielt die Form und Größe der Akzeptormoleküle bzw. Anionen eine Rolle sowie die Konformation der terminalen Ethylengruppen des ETs. Bei der Untersuchung verschiedener  $\beta$ -(ET) $_2$ X-Verbindungen (mit X = I $_3$ , AuI $_2$ , ICl $_2$ ) fand EMGE et al., dass die terminalen Ethylengruppen im ET Wasserstoffbrücken zu den Halogeniden des Anions ausbilden, wodurch die Anordnung der ET-Moleküle beeinflusst wird<sup>[54,55]</sup>.

Letztendlich lassen sich der Aufbau oder die physikalischen Eigenschaften einer kristallinen Substanz nicht sicher voraussagen. Bis heute wurden viele organische Substanzen hergestellt, deren elektrische Natur bei kleinsten Modifikationen drastisch verändert wird. Wie bereits bei (TMTTF) $_2$ PF $_6$  und (TMTSF) $_2$ PF $_6$  gezeigt, ist (TMTTF) $_2$ PF $_6$  lediglich ein Halbleiter. Durch Austausch des Schwefels mit Selen wird der Supraleiter (TMTSF) $_2$ PF $_6$  (bei einem Druck von 7 kbar - 12 kbar) erhalten. So spielt nicht nur die Zusammensetzung der Komponenten, sondern auch die daraus resultierenden Kristallstrukturen eine entscheidende Rolle. Aber nicht nur die Donormoleküle haben Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften, auch die anorganischen Anionen sind dafür bekannt, entscheidende Auswirkungen zu haben<sup>[56]</sup>. Wird beispielsweise das Anion in (TMTSF) $_2$ PF $_6$  durch ClO $_4^-$  ersetzt, wird der Supraleiter (TMTSF) $_2$ ClO $_4$  (unter Atmosphärendruck) erhalten.

## Zielsetzung der Arbeit

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Chalkogenanthrenen mit Lewis-sauren Metallhalogeniden der fünften Nebengruppe, vornehmlich von Niob und Tantal. Chalkogenanthrene sind heterocyclische Moleküle mit jeweils zwei Chalkogen-Atomen. Die Moleküle sind in der neutralen Form entlang der Chalkogen  $\cdots$  Chalkogen-Achse gewinkelt und sehr gut für mono- oder bidentate Koordination über die Chalkogene an Metall-Atomen geeignet<sup>[57–63]</sup>. Erst bei einer Oxidation durchlaufen die Chalkogenanthrene einen Konformationswechsel und werden planar (Abb. 1.8).

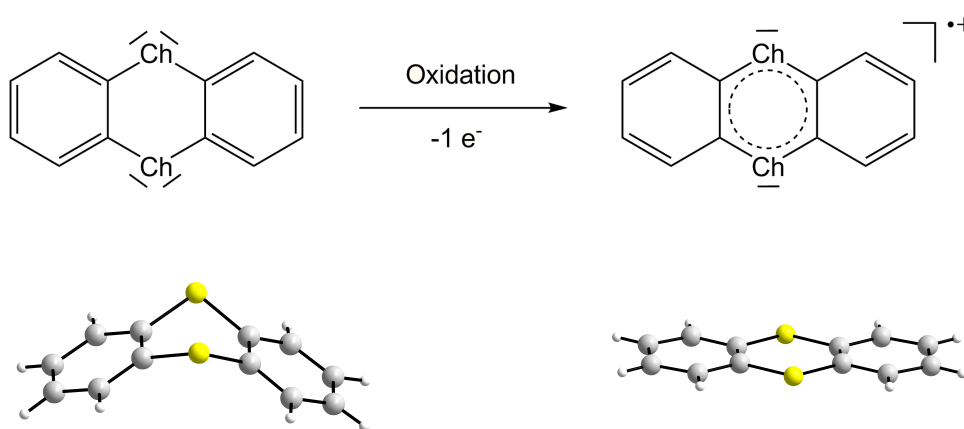


Abb. 1.8: Ein-Elektronen-Oxidation der Chalkogenanthrene ( $C_{12}H_8Ch_2$ ) vom gefalteten neutralen (**links**) zum planaren radikalischen Molekül (**rechts**). Der Faltungswinkel entlang der  $Ch \cdots Ch$ -Achse beträgt beim Thianthren ( $Ch = S, S$ )  $128^\circ$ , beim Selenanthren ( $Ch = Se, Se$ )  $127^\circ$  und beim Phenoxathiin ( $Ch = O, S$ )  $143^\circ$ .

Vor allem durch den Wechsel in eine planare Form sind **Chalkogenanthrene** (ChA) als Donormoleküle sehr interessant für die Synthese Organischer Metalle. Mit ihnen sollte es möglich sein, ähnlich wie beim TTF, TMTSF oder ET, Stapel aus Donormolekülen aufzubauen, in denen die freien Elektronen delokalisiert vorliegen. Bisher sind keine Verbindungen mit Thianthren (TA), Selenanthren (SeA) oder Phenoxathiin (PhA) bekannt, in denen die entsprechenden Moleküle in Stapeln vorliegen, die zu einer elektrischen Leitfähigkeit führen. Die bis heute synthetisierten Verbindungen sind auf diskrete Dimere bzw. Trimere aus Chalkogenanthren-Molekülen beschränkt<sup>[62–65]</sup>.

## Einordnung in die aktuelle Literatur

1994 wiesen BOCK et al. erstmals ein TA-Dimer in einer Kristallstruktur nach<sup>[64]</sup>. Dieses fiel an, als TA mit  $\text{AlCl}_3$  in Dichlormethan zu  $(\text{TA})[\text{AlCl}_4]$  umgesetzt wurde (Abb. 1.9). Die beiden TA-Moleküle liegen leicht seitlich versetzt zueinander in einem Abstand von 3.05 Å und 3.11 Å bezogen auf die Schwefel-Atome. Die Moleküle sind mit Faltungswinkeln von  $174^\circ$  nahezu planar.

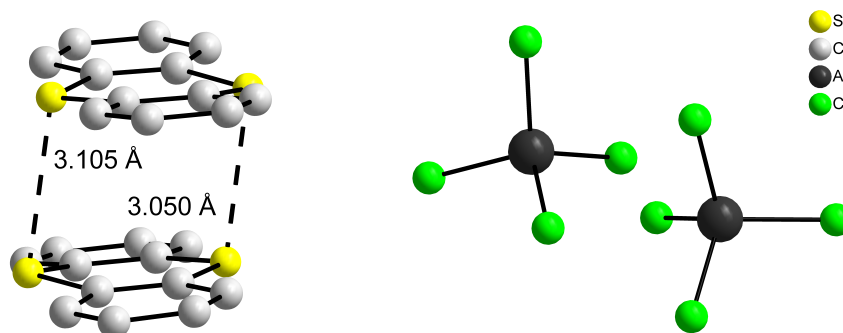


Abb. 1.9: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{TA})[\text{AlCl}_4]$ <sup>[64]</sup>. Gezeigt ist die Struktur des  $(\text{TA})_2^{2+}$ -Dimers und der zwei  $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anionen.

Erst 2007 wurde von einem Trimer berichtet, das bei der Oxidation von TA mit  $[\text{B}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)_{12}]$  in Hexan/Dichlormethan entstanden war<sup>[65]</sup>. Die Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{TA})_3[\text{B}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)_{12}]_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthält ein  $(\text{TA})_3^{2+}$ -Kation, in dem drei TA-Moleküle übereinander gestapelt vorliegen. Das Molekül in der Mitte ist um  $90^\circ$  zu den anderen beiden verdreht, sodass die intramolekularen Schwefel-Achsen orthogonal zueinander stehen (Abb. 1.10). Zudem sind die Abstände zwischen den Schwefel-Atomen der äußeren Molekülen zum mittleren mit 3.92 Å und 3.97 Å wesentlich länger als diejenigen im Dimer.

Dass die TA-Moleküle in einem Trimer auch kongruent übereinander liegen können, zeigte TJAHOJANTO et al. mit der Verbindung  $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ , die solvothermal aus TA und  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{SO}_2$  dargestellt wurde<sup>[63]</sup>. Beim Kation  $(\text{TA})_3^{2+}$  liegen alle drei TA-Moleküle kongruent übereinander (Abb. 1.11). Die Abstände der Schwefel-Atome zwischen den einzelnen Molekülen liegen bei 3.16 Å und 3.17 Å. Zwar sind diese Abstände geringer als im Trimer aus Abbildung 1.10, der Abstand der umschließenden TA-Moleküle ist im Trimer aus Abbildung 1.10 aber mit 6.20 Å kleiner als im Trimer aus Abbildung 1.11 (6.33 Å).

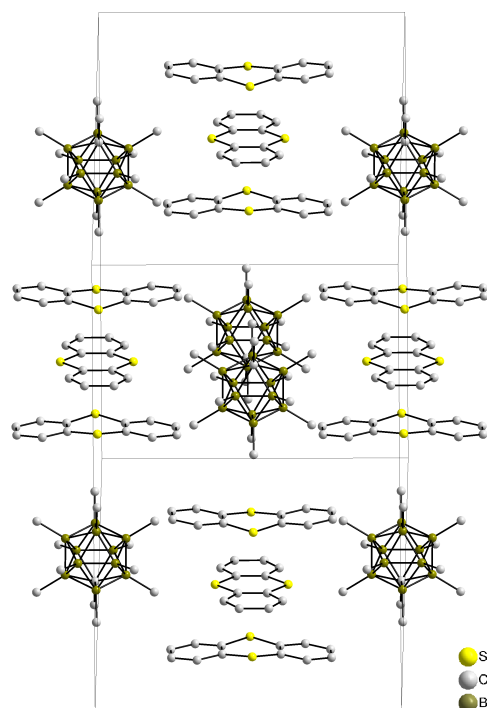


Abb. 1.10: Darstellung der Elementarzelle der Struktur von  $(\text{TA})_3[\text{B}_{11}\text{C}(\text{CH}_3)_{12}]_2$ <sup>[65]</sup>.  
Zur besseren Übersicht sind die Dichlormethan-Moleküle nicht dargestellt.

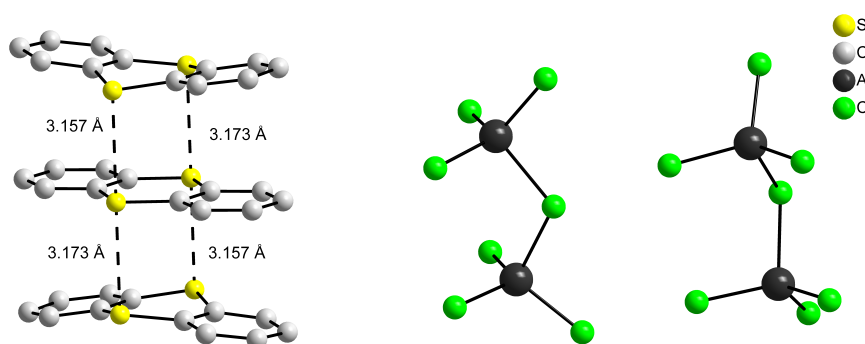


Abb. 1.11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(\text{TA})_3[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2$ <sup>[63]</sup>. Gezeigt wird die Struktur des  $(\text{TA})_3^{2+}$ -Trimers und der zwei  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Anionen.

Bei jeder dieser drei Verbindungen wird das Kation räumlich von den Anionen umgeben. Es besteht keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen, sodass höchstens ein Halbleiter erreicht werden kann. Für metallische oder gar Supraleitfähigkeit werden äquidistante Stapel benötigt, die zudem mit benachbarten Stapel wechselwirken können. Ein weiterführendes Ziel dieser Arbeit war es demzufolge, erstmals einen metallischen Leiter aus Chalkogenanthrenen zu synthetisieren.

## 2 Chalkogenanthrene und Metallpentahalogenide

### 2.1 Neutrale Chalkogenanthren-Komplexe

#### 2.1.1 Synthese von $\text{MX}_5(\text{ChA})$

Die ersten Ansätze zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens zwischen Chalkogenanthrenen und Lewis-sauren Übergangsmetallpentahalogeniden der fünften Nebengruppe erfolgte durch eine Gasphasenreaktion. Aufgrund der bisher bekannten Verbindungen der Chalkogenanthrene<sup>[57,58,60–63,66–71]</sup> konnte angenommen werden, dass die Chalkogenanthrene Komplexierungsreaktionen mit den Metallhalogeniden eingehen, da die Metall-Ionen der eingesetzten Halogenide  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbBr}_5$  und  $\text{TaBr}_5$  in der stabilen Oxidationsstufe +V vorliegen und die Chalkogenanthrene in ihrer Reduktionskraft nicht ausreichend stark sind, um ein Elektron auf das Metall-Ion zu übertragen. Ein Beispiel für eine Redoxreaktion zwischen Chalkogenanthren und Lewis-sauren Metallhalogeniden ist die Reaktion von Thianthren (TA) mit  $\text{AlCl}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  von BOCK et al.<sup>[64]</sup> (siehe Seite 11). Die Kombination aus  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gilt als starker Oxidator und besitzt ein höheres elektrochemisches Potential ( $E = +1.6$  V vs. SCE) als TA ( $E = +1.3$  V vs. SCE), sodass Thianthren oxidiert wird. Eine Redoxreaktion schien daher für die Systeme Chalkogenanthren/Metallpentahalogenid in einer reinen Gasphasenreaktion als unwahrscheinlich, da die Potentiale der Chalkogenanthrene höher sind als die der Pentahalogenide. Demzufolge war die Frage nicht, welches Radikalkation ausgebildet wird, sondern welche Komplexbildung stattfindet. Die denkbaren Möglichkeiten sind dabei eine mono- bzw. bidentate Koordination des Chalkogens am Metall-Ion. Um dies genauer zu beleuchten, wurden die Chalkogenanthrene jeweils einzeln mit  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{NbBr}_5$  und  $\text{TaBr}_5$  in einer Duranglasampulle im Verhältnis 1:1 zur Reaktion gebracht, sodass insgesamt zwölf Ansätze durchgeführt

wurden (Tab. 2.1).

Die Ansätze wurden zuerst einige Tage bei einer konstanten Temperatur im Ofen zur Reaktion gebracht. Die genaue Temperatur sowie Dauer der Reaktion war jeweils verschieden und wurde lediglich anhand der Verfärbung der Edukte ausgemacht. Die Temperaturen für die Umsetzung der Chloride betrug 60 °C - 80 °C, die der Bromide 100 °C - 120 °C. Bis auf die Ansätze mit TaCl<sub>5</sub>, welche einen roten Bodensatz ergaben, ergaben die übrigen Metallhalogenide schwarze Bodenkörper. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Ampullen in einem Temperaturgradienten (Reaktionstemperatur → Raumtemperatur) platziert, um die gebildeten Produkte durch Sublimation zur Kristallisation zu bringen. An der kalten Stelle der Ampulle wurden Kristalle der Zusammensetzung MX<sub>5</sub>(ChA) erhalten (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA, PhA). Diese formale Schreibweise entspricht insgesamt zwölf Kristallstrukturen, die jeweils durch Permutation der Komponenten erhalten werden können. Die Komplexierungsprodukte sind neutral und isostrukturell zueinander. Die Reaktionsgleichung für die Synthesen dieser Verbindungen lautet:

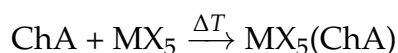


Tabelle 2.1: Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen neutraler Chalkogenanthren-Komplexe aus Chalkogenanthren (ChA) und Metallpentahalogenid (MX<sub>5</sub>). Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

ChA	m (ChA) / g	MX <sub>5</sub>	m (MX <sub>5</sub> ) / g	n / mmol
TA	0.04	NbCl <sub>5</sub>	0.050	0.185
		TaCl <sub>5</sub>	0.066	
		NbBr <sub>5</sub>	0.091	
		TaBr <sub>5</sub>	0.107	
SeA	0.04	NbCl <sub>5</sub>	0.035	0.129
		TaCl <sub>5</sub>	0.046	
		NbBr <sub>5</sub>	0.064	
		TaBr <sub>5</sub>	0.075	
PhA	0.04	NbCl <sub>5</sub>	0.054	0.199
		TaCl <sub>5</sub>	0.072	
		NbBr <sub>5</sub>	0.098	
		TaBr <sub>5</sub>	0.116	



### 2.1.2 Strukturanalyse von $\text{MX}_5(\text{ChA})$

Die acht Verbindungen  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $P\frac{2_1}{c}$ , die vier Verbindungen des Phenoxathiins (PhA) hingegen triklin in  $P\bar{1}$ . Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.1 bis 6.60 zu entnehmen.

Obwohl die Raumgruppen von TA/SeA und PhA voneinander abweichen, haben die Kristallstrukturen ein gemeinsames zentrales Bauelement, welches durch die Summenformel  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  wiedergegeben wird. Das Chalkogenanthren komplexiert monodentat über eins der beiden Chalkogen-Atome am Übergangsmetall-Atom (Abb. 2.1). Beim PhA-Molekül erfolgt die Komplexierung über das Schwefel- und nicht über das Sauerstoff-Atom. Durch die Koordination des Chalkogens am Metall-Atom erhält dieses eine leicht verzerrte oktaedrische Umgebung. Die  $\text{M1-Ch1}$ -Abstände sind mit  $2.72 \text{ \AA} - 2.80 \text{ \AA}$  länger als übliche  $\text{M-Ch}$ -Bindungen und bedingt durch den *trans*-Effekt sind die  $\text{M1-X1}$ -Abstände mit  $2.26 \text{ \AA} - 2.41 \text{ \AA}$  etwas kürzer als die restlichen  $\text{M1-X}$ -Abstände ( $2.32 \text{ \AA} - 2.48 \text{ \AA}$ ), sodass die Abstoßung zwischen äquatorialen Halogeniden und X1 zu einer Verzerrung hin zum Chalkogenanthren führt.

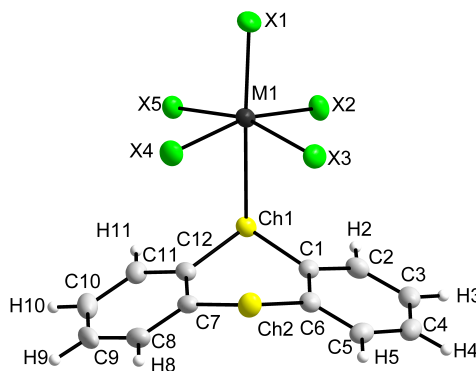


Abb. 2.1: Die Struktur des Komplexes  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle zwölf dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) sind analog aufgebaut.

In den Komplexen liegen die Chalkogenanthrene als neutrale Moleküle vor. Diese Annahme wird durch die vorhandenen Faltungswinkel entlang der  $\text{Ch1} \cdots \text{Ch2}$ -Achse bestätigt. Die Winkel sind im Vergleich zu reinem Chalkogenanthren nur um etwa 6%

aufgeweitet. Für die Komplexe mit TA werden Winkel von  $134^\circ$  -  $138^\circ$ , für SeA  $133^\circ$  -  $135^\circ$  und für PhA  $152^\circ$  -  $153^\circ$  erhalten. Eine Erklärung dafür ist die neue Bindung des Chalkogens zum Metall-Atom, wodurch das Chalkogenanthren an Elektronendichte verliert. Dass Chalkogenanthrene bei einer Ein-Elektronen-Oxidation – gleichbedeutend mit dem Verlust an Elektronendichte – in eine planare Struktur überführt werden, wurde bereits in Kapitel 1 auf Seite 10 aufgeführt. Daher ist es nicht überraschend, dass der Faltungswinkel der Moleküle größer geworden ist.

### 2.1.3 Vergleich der Strukturen von $\text{MX}_5(\text{ChA})$

Obwohl das Strukturmotiv  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  von allen Komplexen geteilt wird, so sind diese nicht alle isotyp zueinander. Dieser Unterschied ist nicht nur auf das Kristallsystem zurückzuführen. Zwar kristallisieren die Komplexe der Chalkogenanthrene TA und SeA in der monoklinen Raumgruppe  $P_{21}^2$ , werden aber durch ihre Gitterkonstanten differenziert, sodass nur die Chloride und Bromide von TA und SeA untereinander isotyp sind. Die PhA-Komplexe fallen zunächst aus der Betrachtung heraus, da deren Kristallsystem triklin ist. Für ein besseres Verständnis der Strukturzusammenhänge müssen die Gitterkonstanten betrachtet werden. Diese sind für die jeweilige Gruppe (Chlorid oder Bromid) nahezu identisch. Bei den Chloriden ist die *b*-Achse, bei den Bromiden die *c*-Achse die längste Achse (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ).

$\text{MX}_5(\text{ChA})$	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	Zellvolumen / Å <sup>3</sup>
$\text{NbCl}_5(\text{TA})$	8.00	22.94	9.42	90	105.73	90	1663.58
$\text{TaCl}_5(\text{TA})$	7.99	22.97	9.44	90	105.72	90	1668.66
$\text{NbCl}_5(\text{SeA})$	7.98	23.19	9.51	90	105.08	90	1700.25
$\text{TaCl}_5(\text{SeA})$	8.00	23.19	9.55	90	104.91	90	1712.12
$\text{NbBr}_5(\text{TA})$	9.60	7.11	26.57	90	100.25	90	1784.31
$\text{TaBr}_5(\text{TA})$	9.61	7.12	26.63	90	100.21	90	1793.27
$\text{NbBr}_5(\text{SeA})$	9.65	7.20	26.86	90	101.23	90	1831.86
$\text{TaBr}_5(\text{SeA})$	9.69	7.21	26.80	90	100.71	90	1840.27

Nicht nur anhand der Gitterkonstanten sind die beiden Komplex-Gruppen voneinander unterscheidbar, sondern auch aufgrund der jeweilige Packung der Moleküle. In den Strukturen der Chloride  $MCl_5(ChA)$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $ChA = TA, SeA$ ) liegen zwei Phenyl-Ringe der Chalkogenanthrene in einem Abstand von  $3.63 \text{ \AA} - 3.66 \text{ \AA}$  deckungsgleich übereinander (Abb. 2.2a). Im Gegensatz dazu stehen die Strukturen der Bromide  $MBr_5(ChA)$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $ChA = TA, SeA$ ), bei denen zwei Moleküle so zueinander liegen, dass das H8-Atom des einen auf den Mittelpunkt des Phenyl-Ringes des benachbarten Chalkogenanthrens zeigt (Abb. 2.2b). Die Abstände betragen zwischen  $2.58 \text{ \AA} - 2.64 \text{ \AA}$ . Die in Abbildung 2.2b dargestellte Paarbildung mit der eingezeichneten roten Linie soll nur den Unterschied zwischen den Komplex-Gruppen von Chlorid und Bromid visualisieren. In beiden Fällen kann zudem nicht von einer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung gesprochen werden, da die Abstände der Phenyl-Ringe zu groß sind.

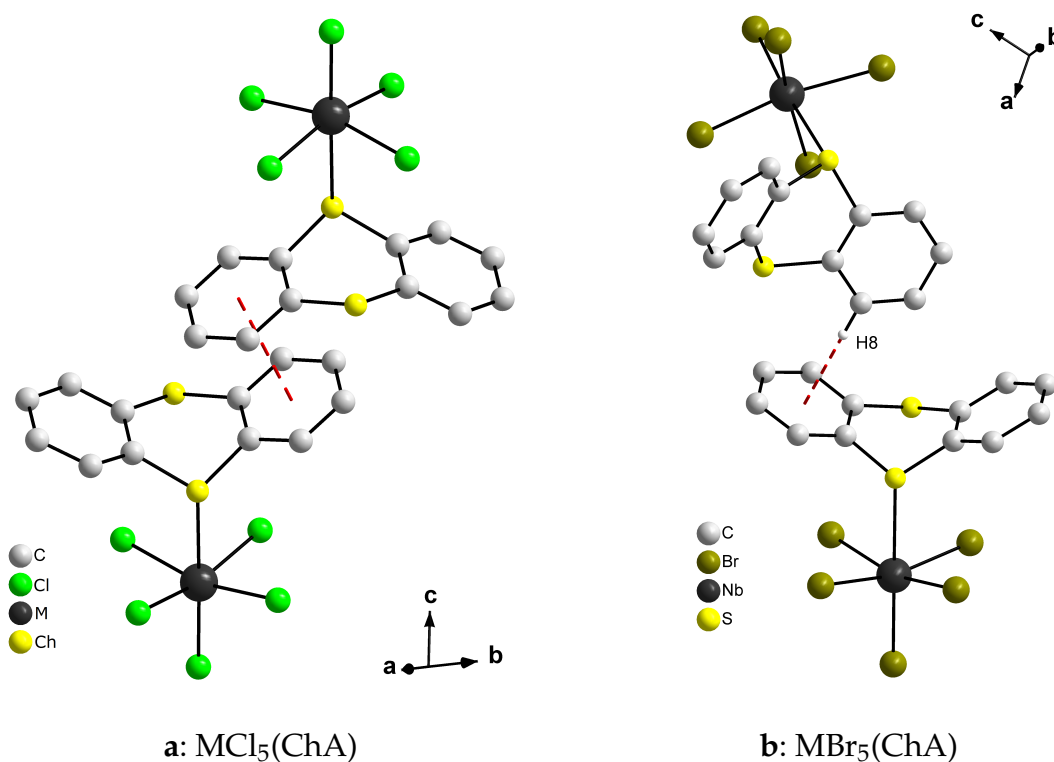


Abb. 2.2: Unterschiedliche Molekül-Packung in den Strukturen der Chloride  $MCl_5(ChA)$  (Abb. a) und der Bromide  $MBr_5(ChA)$  (Abb. b). Die roten, gestrichelten Linien geben die kürzesten und charakteristischen Abstände zwischen den Molekülen an.

In den Strukturen von  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  bleibt es nicht bei zwei verknüpften Chalkogenanthrenen, sondern die Paarbildung setzt sich fort, sodass letztendlich eine Kette entsteht (Abb. 2.3). An der Ausbildung der Kette ist jeweils nur einer der beiden Phenyl-Ringe des Chalkogenanthrens beteiligt. Dies geschieht sowohl über den Mittelpunkt als auch über das H8-Atom des Phenyl-Ringes. Die Abstände zwischen den Molekülen sind aufgrund der Symmetrie für alle gleich lang.

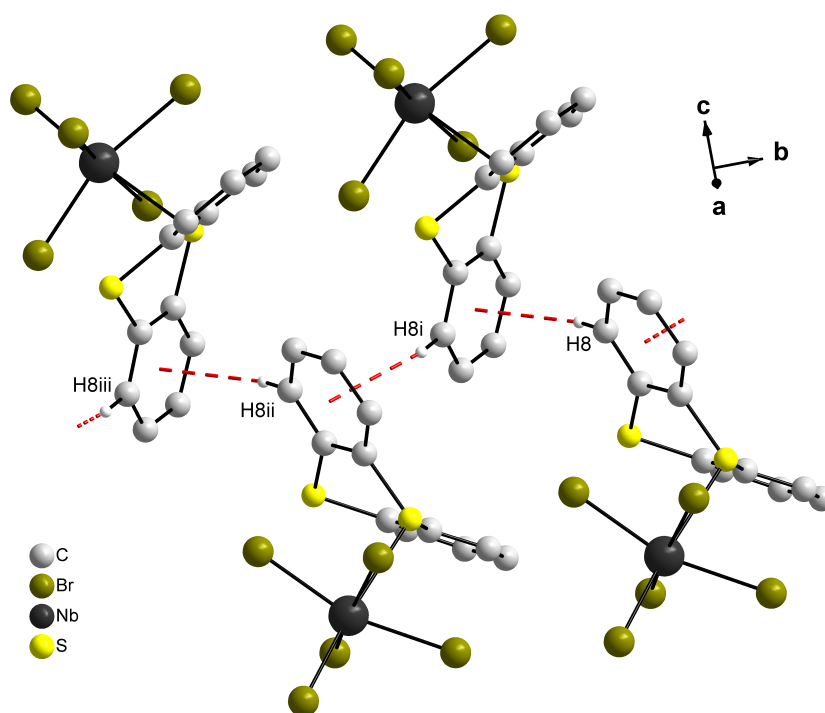


Abb. 2.3: Ausbildung von Ketten in den Strukturen von  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) durch  $\text{C-H} \cdots \text{Phenyl}$ -Wechselwirkungen.

Ein Blick auf einen Ausschnitt der Elementarzellen (Abb. 2.4) zeigt erneut die unterschiedliche Packung der Moleküle in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{ChA})$ . Damit die Paarungen zwischen den Phenyl-Ringen zu sehen sind, müssen die Strukturen aus unterschiedlichen Blickrichtungen betrachtet werden. Für die Gruppe der Chloride wird der Elementarzellausschnitt entlang der  $c$ - und für die Bromide entlang der  $b$ -Achse dargestellt. In beiden Fällen sind dies die mittleren kristallographischen Achsen.

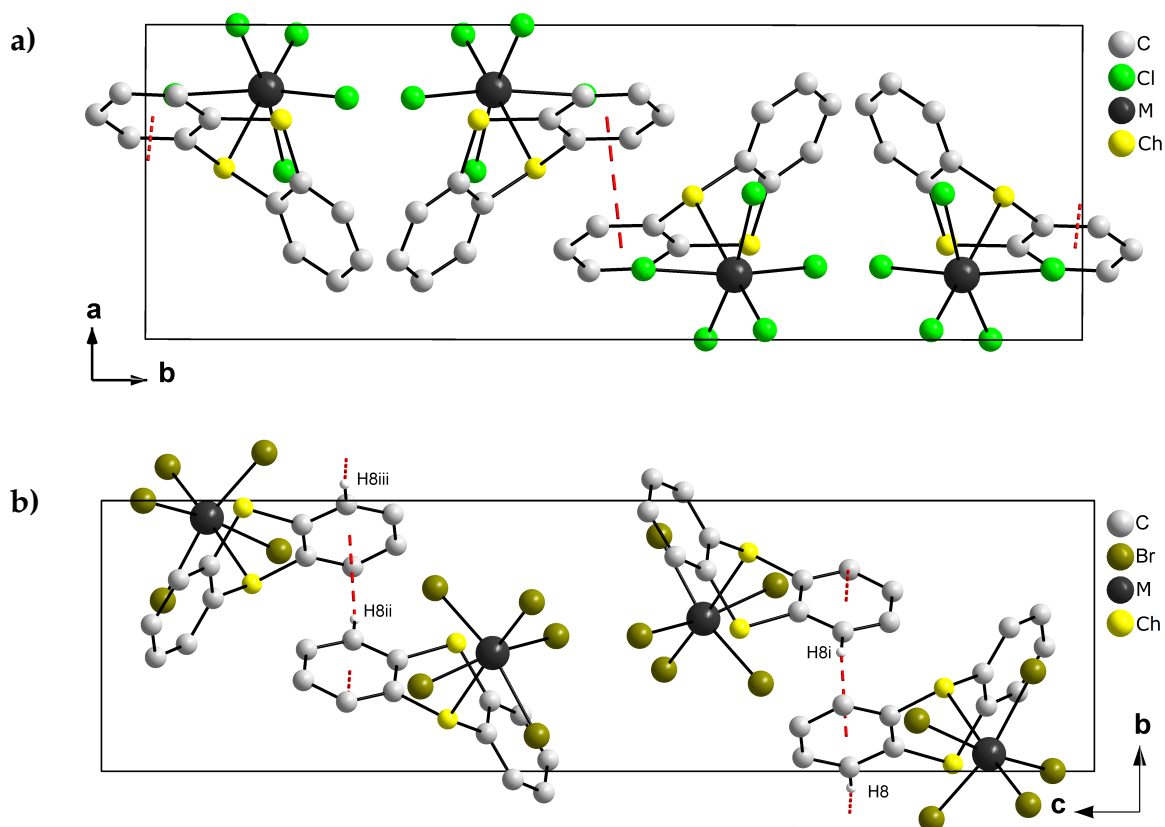


Abb. 2.4: Ausschnitte aus den Elementarzellen der Strukturen der Chloride  $\text{MCl}_5(\text{ChA})$  (Abb. a) und der Bromide  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  (Abb. b) mit Blickrichtung entlang der zweitlängsten kristallographischen Achse und Darstellung der Abstände zwischen den einzelnen Phenyl-Ringen (rote Linie).

Dass TA und SeA in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, zeigen die beiden Komplex-Gruppen  $\text{MCl}_5(\text{ChA})$  und  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  deutlich (Tab. 2.2). In der jeweiligen Gruppe bilden TA und SeA isotype Strukturen aus. Erst bei der Veränderung des Metallhalogenids vom Chlorid zum Bromid wird eine andere Struktur ausgebildet. Die Veränderung der Struktur ist möglicherweise auf das Metallhalogenid zurückzuführen, obwohl es nur einen geringen Größenunterschied zwischen Chlor und Brom gibt. Der Van-der-Waals-Radius des Brom-Atoms ist lediglich um  $0.1 \text{ \AA}$  größer als der des Chlor-Atoms. Wahrscheinlich spielen die Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff- und Halogen-Atomen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Strukturen (Abb. 2.5). Als maximal möglicher Abstand zwischen Wasserstoff- und Halogen-Atom wird die Summe der Van-der-Waals-Radien angenommen. Für  $\text{H} \cdots \text{Cl}$  beträgt die Summe  $2.85 \text{ \AA}$  und für  $\text{H} \cdots \text{Br}$   $2.95 \text{ \AA}$ . Sowohl in den Strukturen von  $\text{MCl}_5(\text{ChA})$  als auch  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) gibt es eine  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkung, deren  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Abstand unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Ra-

dien liegt. Der Abstand  $H2 \cdots X4$  beträgt in  $MCl_5(ChA)$   $2.75 \text{ \AA} - 2.77 \text{ \AA}$ , in  $MBr_5(ChA)$   $2.89 \text{ \AA} - 2.91 \text{ \AA}$ .

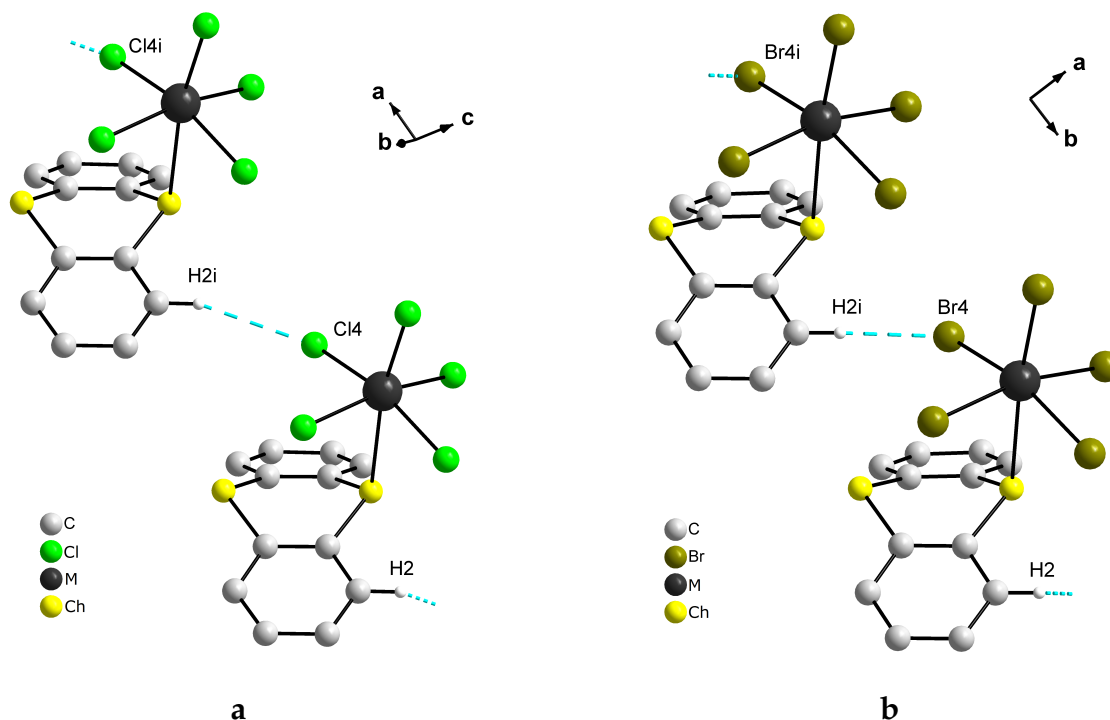


Abb. 2.5: Darstellung der  $H \cdots Cl$ - (Abb. **a**) bzw.  $H \cdots Br$ -Kontakte (Abb. **b**) in den Strukturen von  $MX_5(ChA)$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, SeA$ ).

Wird als maximaler Abstand das 1.05-fache der Summe der Van-der-Waals-Radien angenommen, für  $H \cdots Cl$   $2.99 \text{ \AA}$  und für  $H \cdots Br$   $3.09 \text{ \AA}$ , erscheinen weitere Chalkogenanthrene in der Koordinationssphäre des Halogen-Atoms (Abb. 2.6). Die Komplexe  $MCl_5(ChA)$  besitzen bei dieser Annahme fünf Nachbarn, die Komplexe  $MBr_5(ChA)$  vier. Die dargestellten  $H \cdots X$ -Wechselwirkungen sind zwar allesamt sehr schwach, zeigen aber, dass die  $MCl_5(ChA)$ -Komplexe im Rahmen des festgelegten maximalen Abstandes einen Nachbarn mehr besitzen. Dies ist ein Grund, warum diese Komplexe nur Paare ausbilden, während die  $MBr_5(ChA)$ -Komplexe zu Ketten tendieren. Jedes dieser Moleküle besitzt weitere schwache Wechselwirkungen zu benachbarten Molekülen, die hinsichtlich der Überschaubarkeit nicht in Abbildung 2.6 dargestellt sind.

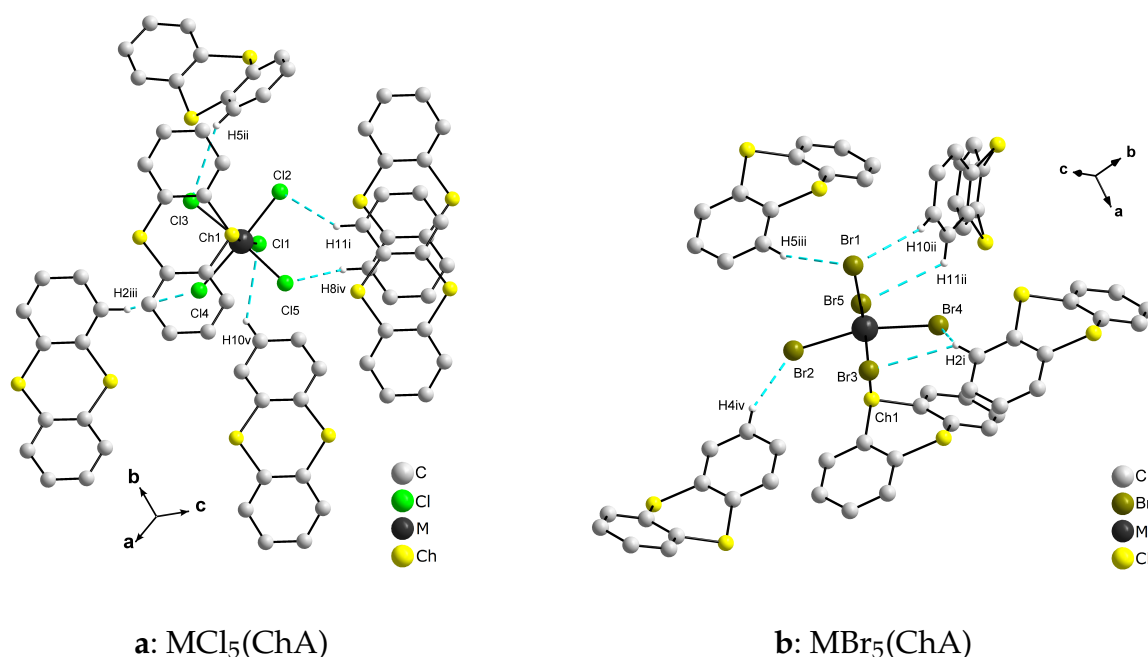


Abb. 2.6: Darstellung der H $\cdots$ Cl- (Abb. **a**) und H $\cdots$ Br-Kontakte (Abb. **b**) in den Strukturen von MX<sub>5</sub>(ChA) (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA) innerhalb des 1.05-fachen der Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Halogen-Atoms ohne die restlichen MX<sub>5</sub>-Fragmente.

Tabelle 2.3: Längen der H $\cdots$ Cl-Kontakte gemäß Abbildung 2.6a in den Strukturen von MCl<sub>5</sub>(ChA) (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) in Å.

MCl <sub>5</sub> (ChA)	H5 $\cdots$ Cl3	H8 $\cdots$ Cl5	H10 $\cdots$ Cl1	H11 $\cdots$ Cl2
NbCl <sub>5</sub> (TA)	2.93	2.86	2.90	2.89
TaCl <sub>5</sub> (TA)	2.92	2.88	2.92	2.91
NbCl <sub>5</sub> (SeA)	2.93	2.84	2.90	2.91
TaCl <sub>5</sub> (SeA)	2.95	2.87	2.94	2.95

Tabelle 2.4: Längen der H $\cdots$ Br-Kontakte gemäß Abbildung 2.6b in den Strukturen von MBr<sub>5</sub>(ChA) (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) in Å.

MBr <sub>5</sub> (ChA)	H2 $\cdots$ Br3	H4 $\cdots$ Br2	H5 $\cdots$ Br1	H10 $\cdots$ Br1	H11 $\cdots$ Br3
NbBr <sub>5</sub> (TA)	3.09	2.98	2.98	3.09	3.10
TaBr <sub>5</sub> (TA)	3.09	2.99	2.96	3.08	3.11
NbBr <sub>5</sub> (SeA)	3.15	2.92	3.02	3.10	3.09
TaBr <sub>5</sub> (SeA)	3.14	2.98	3.04	3.10	3.09

Die entsprechenden Komplexe des Phenoxathiins  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und unterscheiden sich von denen des Thianthrens bzw. Selenanthrens. Anhand der Gitterparameter (Tab. 2.5) ist zu erkennen, dass drei der vier Komplexe isotyp zueinander sind. Nur das Produkt aus PhA und  $\text{TaBr}_5$  fällt aus der Reihe.

Tabelle 2.5: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

$\text{MX}_5(\text{PhA})$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Zellvolumen / $\text{\AA}^3$
$\text{NbCl}_5(\text{PhA})$	9.28	9.45	10.26	74.32	73.84	70.05	797.38
$\text{TaCl}_5(\text{PhA})$	9.29	9.45	10.30	74.41	73.86	70.12	801.76
$\text{NbBr}_5(\text{PhA})$	9.52	9.67	10.49	74.84	74.56	70.09	858.98
$\text{TaBr}_5(\text{PhA})$	8.84	10.54	10.76	68.95	66.98	84.51	801.76

PhA hat im Gegensatz zu den symmetrischen Molekülen TA und SeA zwei unterschiedliche Chalkogen-Atome, Sauerstoff und Schwefel. Zudem weicht der Faltungswinkel des Phenoxathiins mit  $152^\circ - 153^\circ$  von denen des Thianthrens ( $134^\circ - 138^\circ$ ) und Selenanthrens ( $133^\circ - 135^\circ$ ) in den  $\text{MX}_5(\text{ChA})$ -Komplexen ab. Dies ist ein möglicher Grund, weshalb die Komplexe mit PhA strukturell von denen mit TA bzw. SeA abweichen. Des Weiteren ist aus der Literatur bekannt, dass das Sauerstoff-Atom des Phenoxathiins nicht an Koordinationsverbindungen beteiligt ist, sondern die Komplexbildung stets über das Schwefel-Atom verläuft<sup>[57,60]</sup>. Dies ist auch in den  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Komplexen der Fall (Abb. 2.7). Das Schwefel-Atom steht, ähnlich wie in den Komplexen des Thianthrens, deutlich vom Ringsystem ab.



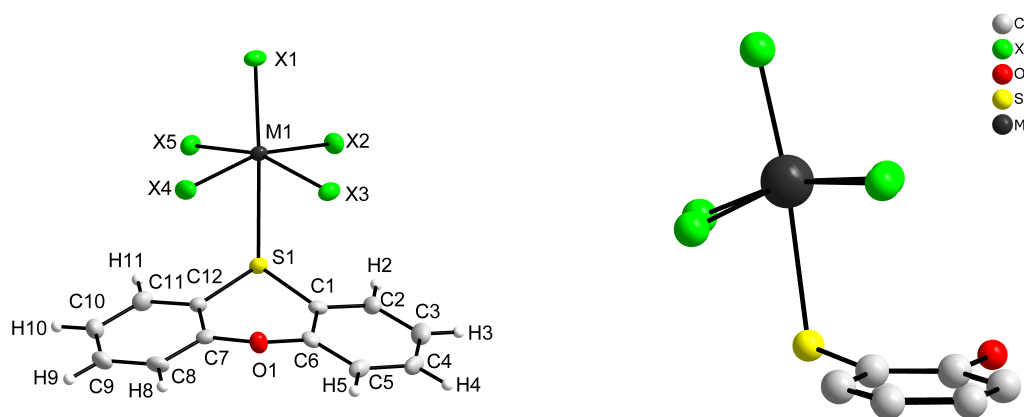


Abb. 2.7: Die Struktur des Komplexes  $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$  aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ) sind analog aufgebaut.

Bei der Betrachtung der Bindungslängen wird das Heraustreten des Schwefel-Atoms aus der Molekülebene bestätigt. Die  $\text{C1-S1-}$  bzw.  $\text{C12-S1-}$  Bindungen ( $1.77 \text{ \AA}$ ) in den  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Komplexen erfahren eine Elongation im Vergleich zum reinen PhA ( $1.75 \text{ \AA}$ ). Grund dafür ist die Koordination des Schwefel-Atoms am Metall-Atom des Halogenids. Die  $\text{C6-O1-}$  bzw.  $\text{C7-O1-}$  Bindungen bleiben hingegen mit  $1.38 \text{ \AA}$  unverändert. Die  $\text{C-S-}$  Bindungslängen der  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Komplexe sind mit denen der  $\text{MX}_5(\text{TA})$ -Komplexe vergleichbar.

Auch wenn einer der vier Komplexe andere Gitterkonstanten aufweist, ist der prinzipielle Aufbau in allen Substanzen gleich. Ähnlich den Strukturen mit TA und SeA bilden die  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Moleküle Paare aus, bei denen zwei PhA-Moleküle übereinander liegen, sodass der Phenyl-Ring eines Phenoxathiins über dem  $\text{C}_4\text{OS}$ -Ring des anderen liegt (Abb. 2.8).

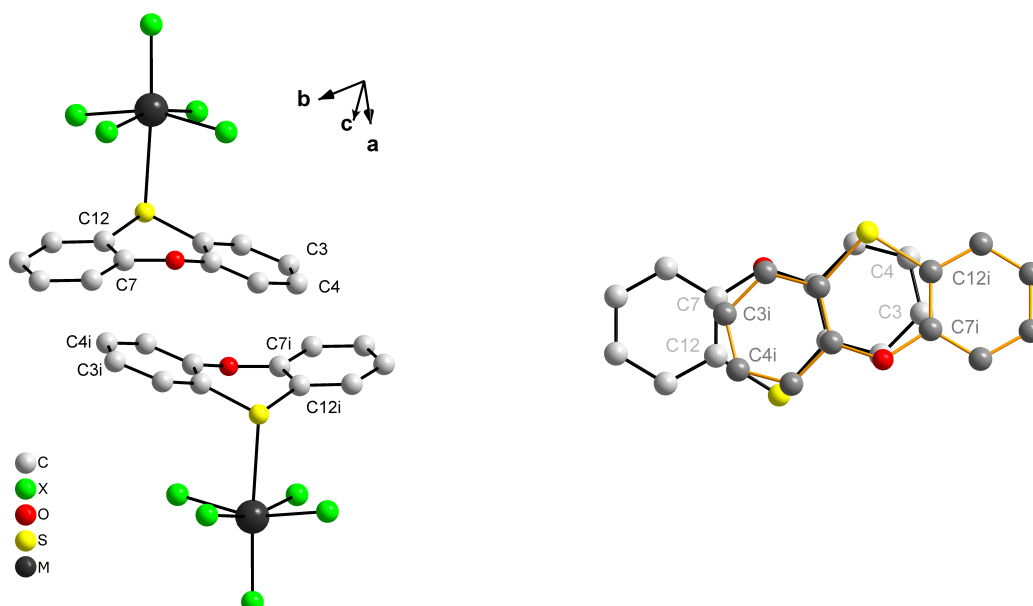


Abb. 2.8: Paarbildung der Moleküle in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), gezeigt aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Zur besseren Übersicht wird im rechten der beiden Darstellungen nur das Phenoxathiin dargestellt. Zusätzlich ist das obere Molekül durch dunkelgraue C-Atome sowie orangene Bindungen hervorgehoben. Die kürzesten Abstände zwischen den Molekülen liegen bei  $\text{C3} \cdots \text{C7}$  und  $\text{C4} \cdots \text{C12}$ .

Tabelle 2.6: Angaben zu den  $\text{C} \cdots \text{C}$ -Abständen gemäß Abbildung 2.8 in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å.

$\text{MX}_5(\text{PhA})$	$\text{C3} \cdots \text{C7}$	$\text{C4} \cdots \text{C12}$
$\text{NbCl}_5(\text{PhA})$	3.46	3.53
$\text{TaCl}_5(\text{PhA})$	3.47	3.53
$\text{NbBr}_5(\text{PhA})$	3.48	3.54
$\text{TaBr}_5(\text{PhA})$	3.59	3.64

Die  $\text{C} \cdots \text{C}$ -Abstände im  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ -Komplex sind etwa 3% größer als in den anderen drei Phenoxathiin-Komplexen. Ebenfalls werden  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung aufgrund des großen Abstandes ausgeschlossen.

Um besser zu verstehen, warum die Kristallstrukturen unterschiedlich sind, wird ein genauerer Blick auf die Packung der Moleküle benötigt. In Abb. 2.9 werden die drei isotypen  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Komplexe einschließlich der Abstände der Halogen-Atome (blaue Linie) untereinander und in Abb. 2.10 der aus der Reihe fallende  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ -Komplex gezeigt. Wie anhand der beiden Darstellungen zu sehen ist, liegen in den

Strukturen verschiedene Anordnungen der Komplexe vor. Die Abstände zwischen den Halogen-Atomen sind alle größer als die Summe ihrer Van-der-Waals-Radien, die für zwei Chlor- 3.50 Å und für zwei Brom-Atome 3.70 Å betragen. Signifikante Wechselwirkungen können damit ausgeschlossen werden.

Tabelle 2.7: Angaben zu den  $X \cdots X$ -Abständen gemäß Abbildung 2.9 in den Strukturen von  $MX_5(\text{PhA})$  (mit  $M = \text{Nb, Ta}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) in Å.

$MX_5(\text{ChA})$	$X1 \cdots X1$	$X1 \cdots X3$	$X1 \cdots X4$	$X4 \cdots X4$	$X4 \cdots X5$
$\text{NbCl}_5(\text{PhA})$	3.58	3.73	3.76	3.70	3.62
$\text{TaCl}_5(\text{PhA})$	3.57	3.75	3.77	3.71	3.63
$\text{NbBr}_5(\text{PhA})$	3.73	3.76	3.81	4.00	3.78

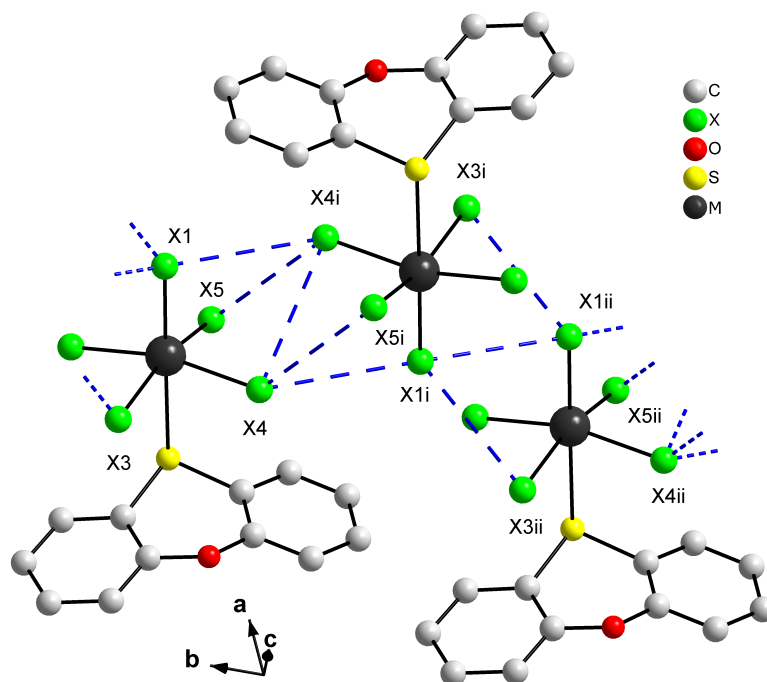


Abb. 2.9: Ausschnitt aus den Strukturen von  $MX_5(\text{PhA})$  (mit  $M = \text{Nb, Ta}$ ;  $X = \text{Cl, Br}$ ) ohne  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ . Gezeigt sind die Abstände der Halogen-Atome zueinander (blaue Linie).

Wird dieses Muster mit dem des  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ -Komplex verglichen, treten die Unterschiede zutage. Die Moleküle liegen in dieser Struktur anders zueinander. Auch sind die Abstände im  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ -Komplex größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Brom-Atome und betragen für  $\text{Br1} \cdots \text{Br4}$  3.90 Å und  $\text{Br3} \cdots \text{Br4}$  3.79 Å.

Sowohl in Abbildung 2.9 als auch in 2.10 ist zur zeichnerischen Verdeutlichung die Summe der Van-der-Waals-Radien um etwa 5% - 7% erweitert worden, sodass ein Abstandsvergleich überhaupt erst möglich ist. Weiter darüber liegende Abstände werden nicht beachtet.

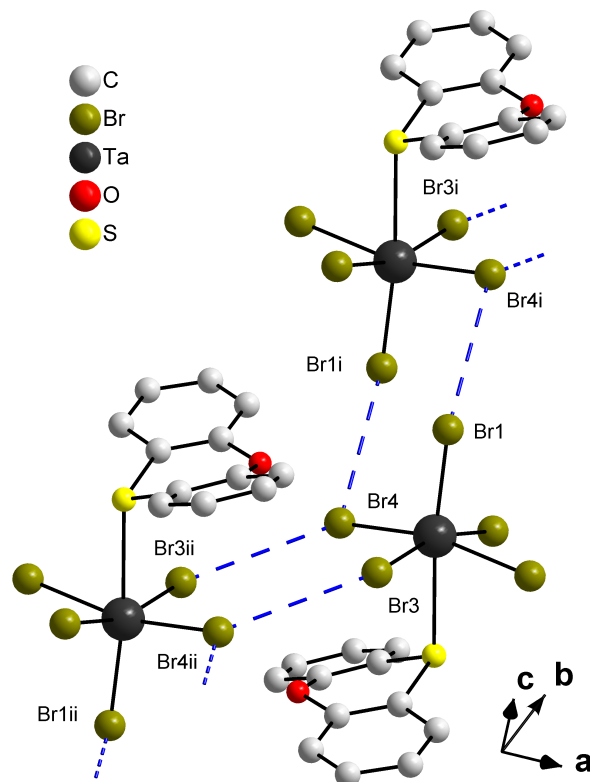
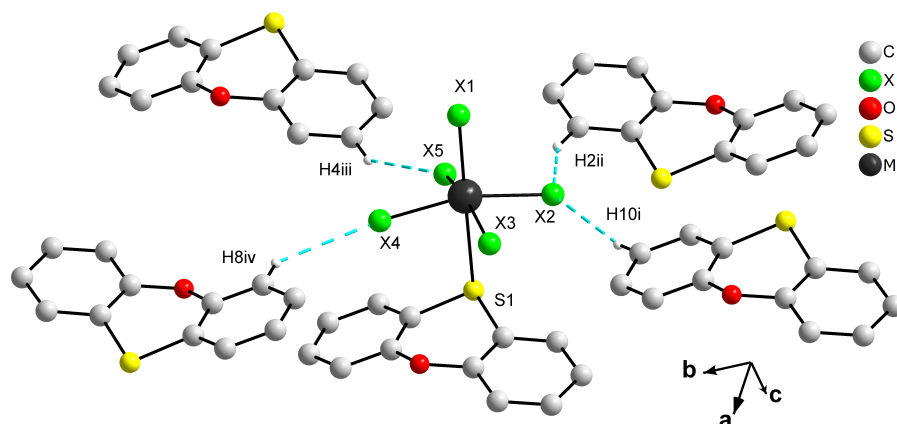


Abb. 2.10: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ . Gezeigt sind die Abstände der Halogen-Atome zueinander (blaue Linie).

Zum Vergleich der Kristallstrukturen der  $\text{MX}_5(\text{PhA})$ -Komplexe werden schließlich die  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen betrachtet (Abb. 2.11). Als Begrenzung des Abstandes zwischen den Wasserstoff- und Halogen-Atomen dient wieder das 1.05-fache der Summe der Van-der-Waals-Radien. Passend zu den kleineren Gitterkonstanten der isotypen Strukturen (Abb. 2.11a), liegen deren Komplexe näher beisammen, sodass jeder Komplex vier direkte Nachbarn aufweist, während es beim  $\text{TaBr}_5$ -Komplex lediglich drei sind (Abb. 2.11b). Die  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Abstände der  $\text{MCl}_5(\text{PhA})$ -Komplexe sind ähnlich, die  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Abstände des  $\text{NbBr}_5(\text{PhA})$ -Komplexes sind aufgrund des größeren Van-der-Waals-Radius des Brom-Atoms etwas größer. Für diesen Strukturvergleich sind die genauen Abstände irrelevant. Alle Abstände zwischen  $\text{H} \cdots \text{X}$  sind größer als Summe der Van-der-Waals-Radien der einzelnen Atome, sodass keine Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sind, lediglich schwache Wechselwirkungen.

a)



b)

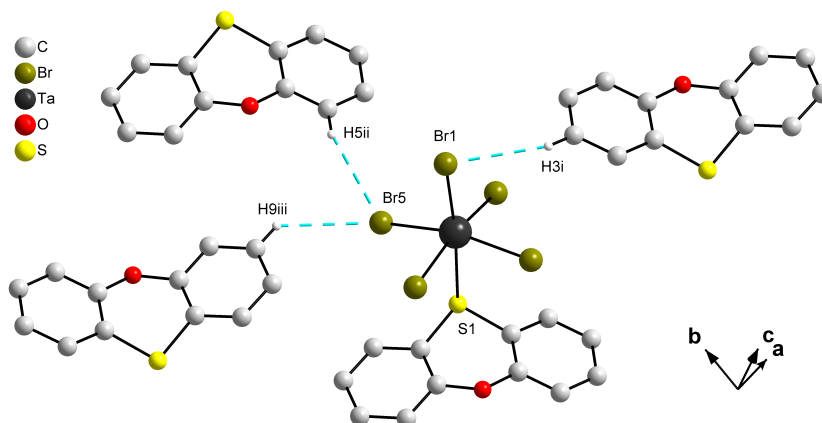


Abb. 2.11: Darstellung der  $H \cdots Cl$ - bzw.  $H \cdots Br$ -Kontakte in den Strukturen von  $MX_5(PhA)$  (Abb. a, mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) und  $TaBr_5(PhA)$  (Abb. b) innerhalb des 1.05-fachen der Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoff- und Halogen-Atom. Zur besseren Identifikation sind die restlichen  $MX_5$ -Fragmente nicht dargestellt.

Die bis hier dargelegten Ergebnisse zeigen, dass es anderer Bedingungen bedarf, um Radikalkationen von TA, SeA oder PhA zu erzeugen. Eine reine Gasphasenreaktion zwischen Chalkogenanthren und Metallpentahalogenid führt nicht zur Ausbildung von Radikalkationen, sondern wie anfangs vermutet, zu einer Komplexbildung. Es ist anzunehmen, dass die verwendeten Metall-Kationen in der Oxidationsstufe +V zu stabil sind, um entweder vom Chalkogenanthren reduziert zu werden oder dieses zu oxidieren.

Demzufolge wurde dem Reaktionsgemisch aus Chalkogenanthren und Metallpentahalogenid ein Lösungsmittel hinzugefügt. Eine Reaktion in einem Lösungsmittel wird auch solvothermale Synthese genannt. Als Lösungsmittel der Wahl bietet sich Dichlormethan ( $CH_2Cl_2$ ) an. Bereits in der Literatur hat sich die Kombination aus Dichlorme-

than und Lewis-sauren Metallhalogeniden als Oxidationsmittel bewährt<sup>[64]</sup>. Ein Ansatz aus Chalkogenanthren, Metallpentahalogenid und dem Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sollte zur Ausbildung von Radikalionensalzen führen.

Dichlormethan kam nur bei den Metallpentachloriden zur Anwendung. Für die Metallpentabromide wurde, passend zum Halogenid, Dibrommethan ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) verwendet, um eine Produktbildung mit gemischten Cl/Br-Halogengehalt und den damit einherführenden Schwierigkeiten in der Charakterisierung der Produkte auszuweichen.

## 2.2 Ionische Chalkogenanthren-Verbindungen

### 2.2.1 Synthese von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$

Für die zwölf solvothermalen Synthesen (Tab. 2.8) wurden dickwandige Duranglasampullen verwendet, um dem Druck des Lösungsmittels beim Erwärmen standzuhalten. Chalkogenanthrene und Metallpentahalogenide wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt und eine geringe Menge des Lösungsmittels Dichlormethan bzw. Dibrommethan hinzugefügt. Die Menge war so gering, dass die Edukte nicht komplett gelöst waren. Bei Kontakt des Lösungsmittels mit den beiden Edukten verfärbte sich dieses unmittelbar, sodass die Ansätze entweder dunkelgrün bis schwarz ( $\text{NbCl}_5$ ), braun ( $\text{NbBr}_5$ ), oder orange bis rot ( $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{TaBr}_5$ ) wurden.

Die Ansätze wurden mehrere Tage in einem Temperaturgradienten von  $50^\circ\text{C} \rightarrow$  Raumtemperatur platziert. Das Ende der Reaktion wurde anhand der sich bildenden, farbigen Kristalle ausgemacht. Prinzipiell wurde für die Umsetzung der Edukte die Temperatur von  $50^\circ\text{C}$  nicht benötigt. Die Edukte reagierten bereits bei Raumtemperatur. Die Temperaturerhöhung diente nur der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit, sodass erste Kristalle bereits nach wenigen Stunden erhalten werden konnten. Die Ansätze aus TA bzw. SeA mit  $\text{NbCl}_5$  oder  $\text{NbBr}_5$  ergaben jeweils rote Kristalle, gelbe Kristalle wurden bei  $\text{TaCl}_5$  bzw.  $\text{TaBr}_5$  erhalten. PhA fiel bei der Farbgebung etwas aus der Reihe. Der Ansatz aus PhA mit  $\text{NbCl}_5$  ergab gelbe, der mit  $\text{NbBr}_5$  rote und die Ansätze mit  $\text{TaCl}_5$  bzw.  $\text{TaBr}_5$  farblose Kristalle. Letztendlich hatten alle Produkte die Zusammensetzung  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ). Die Reaktionsgleichung für die Synthesen dieser Verbindungen lautet:

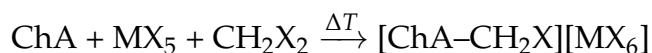


Tabelle 2.8: Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen ionischer Chalkogenanthren-Verbindungen aus Chalkogenanthren (ChA) und Metallpentahalogenid ( $\text{MX}_5$ ) in Dihalogenmethan ( $\text{CH}_2\text{X}_2$ ). Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

m (ChA) / g	m ( $\text{MX}_5$ ) / g	n / mmol	V ( $\text{CH}_2\text{X}_2$ ) / mL	n / mmol
0.04 TA	0.050 NbCl <sub>5</sub>	0.185	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.914
	0.066 TaCl <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
	0.091 NbBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3.595
	0.107 TaBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	
0.04 SeA	0.035 NbCl <sub>5</sub>	0.129	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.914
	0.046 TaCl <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
	0.064 NbBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3.595
	0.075 TaBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	
0.04 PhA	0.054 NbCl <sub>5</sub>	0.199	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.914
	0.072 TaCl <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
	0.098 NbBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	3.595
	0.116 TaBr <sub>5</sub>		CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	

Die Entstehung der  $[\text{ChA-CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ -Verbindungen ist so zu erklären, dass während der Reaktion ein Dihalogenmethan-Molekül (Dichlormethan bzw. Dibrommethan) in  $\text{CH}_2\text{X}^+$  und  $\text{X}^-$  gespalten wird. Das  $\text{X}^-$  wird am Metallpentahalogenid koordiniert und das  $\text{CH}_2\text{X}^+$ -Fragment vom Chalkogenanthren gebunden. Neben dem Hauptprodukt  $[\text{ChA-CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  wurden vereinzelt bronzefarbene Kristalle der Zusammensetzung  $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) erhalten. Anhand der Summenformel ist zu erahnen, dass diese Verbindungen aus Radikalkationen aufgebaut sind. Die Idee hinter dem Verwenden eines Lösungsmittels wie Dihalogenmethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ) stellte sich als richtig heraus. Allerdings waren die Radikalkationen aber nicht das Hauptprodukt bei diesen Synthesen. Die Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$  werden in Kapitel 2.3 behandelt. In einzelnen Fällen wurde bei den solvothermalen Reaktionen eine dritte Phase erhalten. Diese hatte die Zusammensetzung  $[\text{ChA-CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ). Eine Erklärung für das Zustandekommen dieser Verbindung erfolgt in Kapitel 2.4.



### 2.2.2 Strukturanalyse von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$

Bis auf  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ , welches in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  vorliegt, kristallisieren die restlichen Verbindungen in der monoklinen Raumgruppe  $P\frac{2_1}{c}$ . Die Synthese aus SeA, NbBr<sub>5</sub> und CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, die zu dem Produkt  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$  führen sollte, ist nicht gelungen, da stets ein anderes Produkt gebildet wurde (siehe Kapitel 2.4). Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.61 bis 6.115 zu entnehmen.

Anhand der Gitterparameter sind Unterschiede zwischen den Verbindungen auszumachen. Doch bevor diese genauer untersucht und verglichen werden, erfolgt zuerst die Betrachtung der zentralen Baueinheit. Die Verbindungen (Abb. 2.13) bestehen aus einem  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ -Kation, welches aus einem Chalkogenanthren und einem CH<sub>2</sub>X<sup>+</sup>-Fragment gebildet wird. Das CH<sub>2</sub>X<sup>+</sup>-Fragment wird vom Chalkogenanthren gebunden. Am koordinierenden Chalkogen-Atom entsteht eine trigonal-pyramidale AB<sub>3</sub>E<sub>1</sub>-Koordination (Abb. 2.12) gemäß dem Valence Shell Electron Pair Repulsion-Modell (VSEPR). Dabei entspricht A dem Chalkogen-Atom, B den Liganden CH<sub>2</sub>X und den zwei Phenyl-Ringen des Chalkogenanthrens sowie E dem freien Elektronenpaar am Chalkogen-Atom, welches zugleich die Spitze der Pyramide bildet. Die Winkel B–A–B betragen zwischen 97° und 101° und weichen vom idealen Winkel (~ 107°) einer trigonal-pyramidalen Struktur ab.

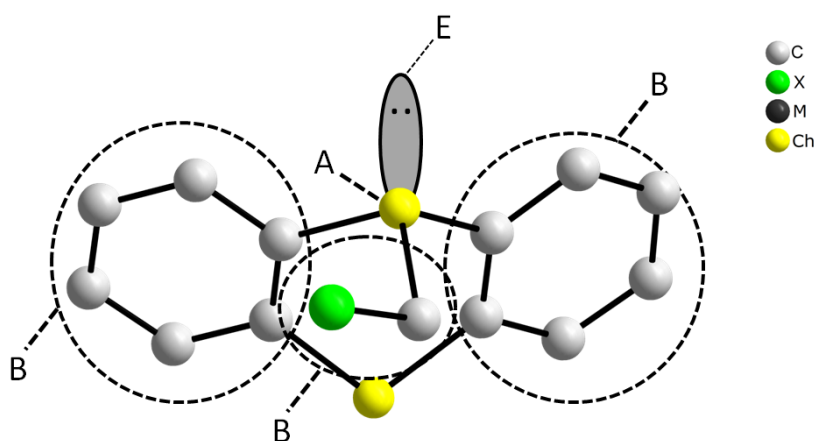


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der trigonal-pyramidalen Koordination des Chalkogen-Atoms (A) durch die Liganden (B) und dem freien Elektronenpaar (E) gemäß des VSEPR-Modells in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA, PhA).

Die S1–C13-Abstände in den Verbindungen mit TA und PhA liegen zwischen 1.82 Å - 1.83 Å, die Se1–C13 in den Verbindungen mit SeA zwischen 1.94 Å - 1.96 Å. Diese Abstände entsprechen normalen Ch–C-Bindungslängen. Die Koordination des PhA-Moleküls erfolgt über das Schwefel-Atom, genau wie bei den neutralen Komplexen (siehe Kapitel 2.1). Das Anion wird von einem nahezu regulärer  $[MX_6]^-$ -Oktaeder gebildet, dessen Winkel nur geringfügig von den Idealwerten ( $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$ ) abweichen. Die M1–Cl-Bindungslängen liegen zwischen 2.32 Å - 2.37 Å, die M1–Br-Bindungslängen zwischen 2.47 Å - 2.54 Å.

Dass es sich bei dem Chalkogenanthren um ein positiv geladenes Teilchen aufgrund des  $CH_2X^+$ -Fragment handelt und nicht um ein Radikalkation, zeigen die Faltungswinkel der Moleküle. Diese liegen beim TA zwischen  $143^\circ$  -  $144^\circ$ , beim SeA zwischen  $137^\circ$  -  $140^\circ$  und beim PhA zwischen  $146^\circ$  -  $148^\circ$ . Alle Chalkogenanthrene erfahren eine Aufweitung des Faltungswinkel näher zu einer planaren Struktur. Das TA ist mit ca. 12% am stärksten betroffen. Danach folgt das SeA mit etwa 8% und das PhA mit nur 3%. Die Werte zeigen, dass die Elektronendichte aufgrund der Bindung zum  $CH_2X^+$ -Fragment abnimmt, die Chalkogenanthrene aber nicht als Radikationen vorliegen.

Zwar sind in der Literatur einige alkylierte Chalkogenanthrene der Summenformel  $[ChA-R]^+X^-$  bekannt<sup>[72–74]</sup>, aber keines mit  $R = CH_2X$ . Bei der Synthese der Radikalkationen in Dichlormethan wurde zudem angenommen, dass während der Reaktion ein Dichlormethan-Molekül in  $CH_2Cl^+$  und  $Cl^-$  zerfällt, sodass  $CH_2Cl^+$  oxidierend auf das Chalkogenanthren wirkt, aber ein Beweis anhand einer Kristallstruktur fehlt(e) bis dato. Demzufolge sind die hier dargestellten ionischen Chalkogenanthren-Verbindungen als Zwischenprodukte auf dem Weg zum Radikalkation anzusehen. Eine genaue Betrachtung und Einordnung der beiden Produkte  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  und  $(ChA)[MX_6]$  in die Literatur sowie einer Problembehandlung und möglicher Lösungsansätze, wie das Radikalkation als Hauptprodukt erhalten werden könnte, erfolgt in Kapitel 2.3.

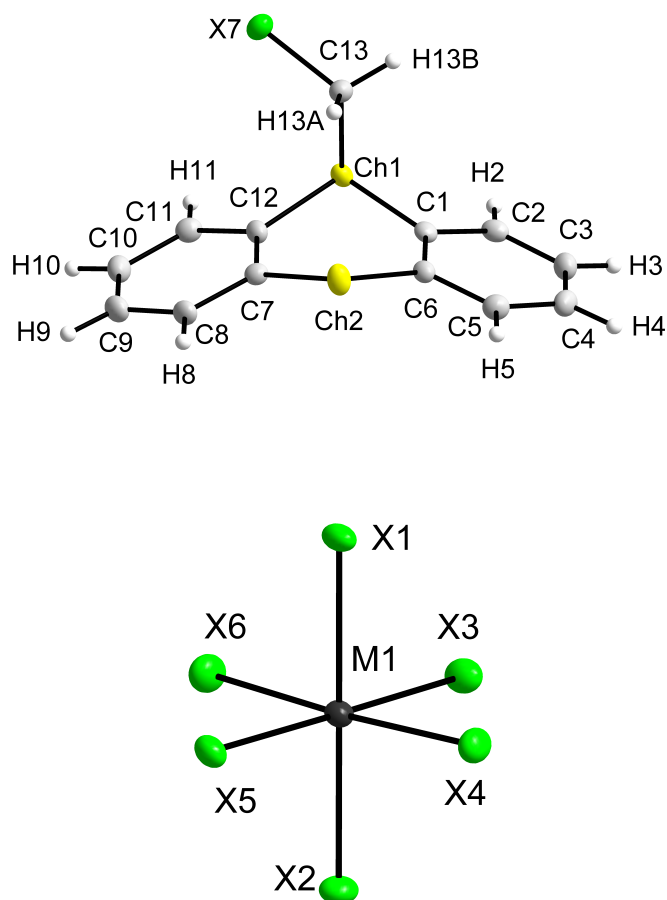


Abb. 2.13: Die Struktur der ionischen Verbindung  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle elf dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) sind analog aufgebaut.

### 2.2.3 Vergleich der Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$

Die elf Verbindungen sind zwar alle isostrukturell, doch anhand ihrer Gitterparameter und der räumlichen Anordnung im Kristall unterscheidbar. Bei der Betrachtung der Gitterparameter können diese in drei Gruppen unterteilt werden, innerhalb derer die Strukturen jeweils isotyp sind (Tab. 2.9). Die erste Gruppe wird von acht Verbindungen, bestehend aus  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ), gebildet. Diese haben nahezu identische Gitterparameter. Die zweite Gruppe besteht aus  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$  und  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ , die im Gegensatz zu den anderen Verbindungen je ein  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - bzw.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ -Molekül pro Formeleinheit aufweisen. Die letzte Gruppe wird von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  gebildet, dessen Raumgruppe (triklin) von den anderen (monoklin) abweicht.

Tabelle 2.9: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ).

ChA	$\text{MX}_5$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Zellvolumen / $\text{\AA}^3$
TA	$\text{NbCl}_5$	10.97	10.64	17.09	90	97.53	90	1977.24
	$\text{TaCl}_5$	11.00	10.67	17.09	90	97.59	90	1989.11
	$\text{NbBr}_5$	11.27	10.80	17.73	90	97.97	90	2136.22
	$\text{TaBr}_5$	11.28	10.85	17.68	90	97.85	90	2136.22
PhA	$\text{NbCl}_5$	11.03	10.42	16.96	90	98.47	90	1929.20
	$\text{TaCl}_5$	11.08	10.47	16.93	90	98.28	90	1977.24
	$\text{NbBr}_5$	11.28	10.61	17.61	90	98.96	90	2081.80
	$\text{TaBr}_5$	11.31	10.67	17.55	90	98.70	90	2094.13
SeA	$\text{TaCl}_5$	17.27	7.74	20.72	90	119.88	90	2629.73
	$\text{TaBr}_5$	17.62	8.00	21.36	90	119.22	90	2629.73
SeA	$\text{NbCl}_5$	8.08	11.73	11.79	106.35	109.14	90.97	1005.43

Es folgt der Vergleich der Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ , beginnend mit Gruppe 1 ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ). Hier sind zwei Kationen so zueinander positioniert, dass je ein Phenyl-Ring des Chalkogenanthrens mit dem Phenyl-Ring des Nachbarmoleküls zur Deckung kommt (Abb. 2.14). Dieses Prinzip ist bereits aus den  $\text{MX}_5(\text{ChA})$ -Komplexen in Kapitel 2.1 bekannt. Die Abstände der Mittelpunkte der Phenyl-Ringen, wie in Abbildung 2.14 durch die rote Linie dargestellt, betragen je nach Verbindung zwischen 3.58 Å und 3.62 Å. Unabhängig von den jeweiligen Komponenten TA, PhA,  $\text{MCl}_6$  oder  $\text{MBr}_6$ , der Abstand wird nur marginal verändert.

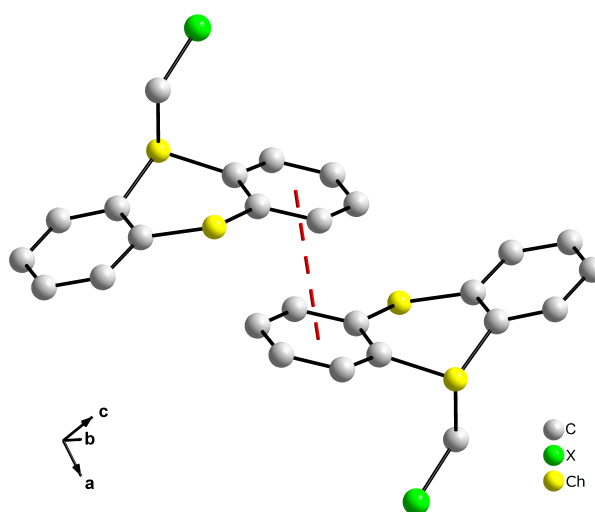


Abb. 2.14: Packung der  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ) und eingezeichnetem Abstand der Chalkogenanthrene (rote Linie). Für Phenoxathiin gilt  $\text{Ch}_2 \cong \text{O}_1$ .

Wird die nähere Umgebung der zwei Kationen betrachtet (Abb. 2.15), so sind diese von weiteren Kationen umgeben, die in keinerlei Kontakt zueinander stehen. Die kürzeste Entfernung zu benachbarten Kationen ist der  $\text{C}4 \cdots \text{C}9$ -Abstand, dargestellt durch die blaue Linie. Bei dieser Betrachtung gibt es deutliche Unterschiede zwischen den Verbindungen, sodass der  $\text{C}4 \cdots \text{C}9$ -Abstand abhängig vom Chalkogenanthren und dem Anion variiert. In den Strukturen von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  beträgt der Abstand nur etwa 3.70 Å. In  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{MBr}_6]$  liegt er bei 3.98 Å, in  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  bei 3.95 Å und in  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{MBr}_6]$  bereits bei 4.26 Å (jeweils mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ).

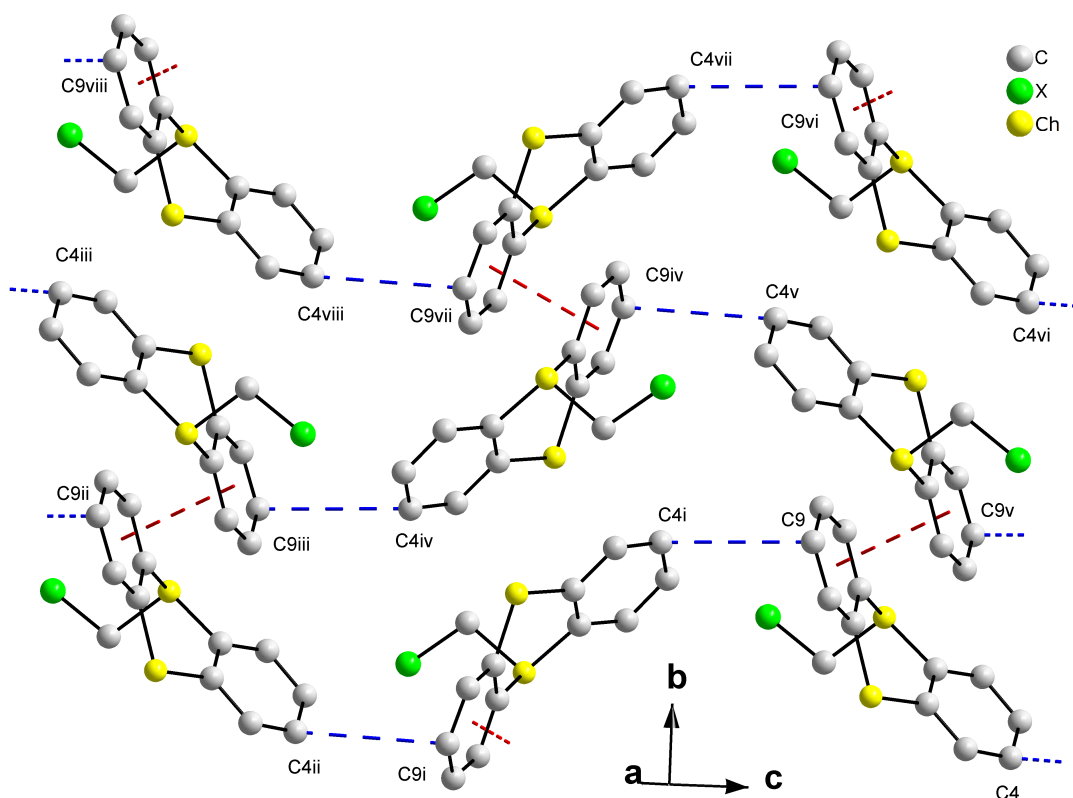


Abb. 2.15: Dreidimensionale Anordnung der  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ) und den eingezeichneten Abständen der Chalkogenanthren-Paare (rote Linie) bzw. der benachbarten Chalkogenanthrene (blaue Linie). Für Phenoxathiin gilt  $\text{Ch2} \cong \text{O1}$ .

Die Darstellung der Elementarzelle (Abb. 2.16) dient vor allem der Übersicht für nachfolgende Abbildungen, um die dort aufgezeigten Wechselwirkungen besser in der Struktur einzuordnen. Damit die Darstellung nicht überladen wirkt, wurden lediglich die bereits bekannten Abstände durch die roten und blauen Linien dargestellt. Im Verlauf des Strukturvergleiches wird ersichtlich, warum eine Beschränkung auf das Wesentliche in Abbildung stattfindet.

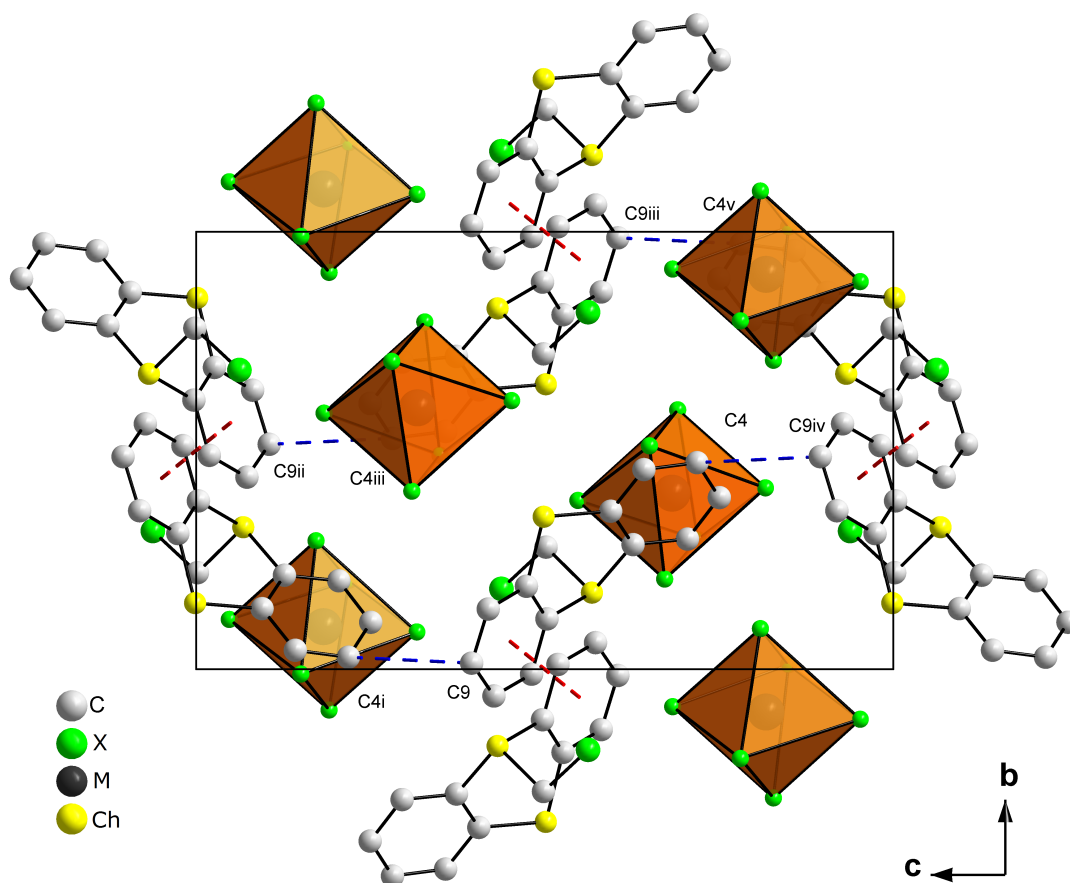


Abb. 2.16: Ausschnitt aus den Elementarzellen der Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ). Die  $[\text{MX}_6]^-$ -Anionen sind vereinfacht als Oktaeder dargestellt.

Warum der  $\text{C4} \cdots \text{C9}$ -Abstand in den Verbindungen unterschiedlich lang ist, kann anhand zweier struktureller Eigenschaften ausgemacht werden: zum einen wegen intermolekularer  $\text{H5} \cdots \text{Ch2}$ - und  $\text{H3} \cdots \text{X7}$ - (Abb. 2.17), zum anderen wegen  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen (Abb. 2.18).

Bei den  $\text{H5} \cdots \text{Ch2}$ -Abständen handelt es sich um zwei Kationen, die sonst in keinem Kontakt stehen, während die  $\text{H3}$ - und  $\text{X7}$ -Atome zu den Kationen gehören, die im  $\text{C4} \cdots \text{C9}$ -Kontakt stehen. Die  $\text{H5} \cdots \text{Ch2}$ -Abstände liegen in den Strukturen von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  bei  $2.95 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und  $2.99 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ), in  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  bei  $2.80 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und  $2.84 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) jeweils mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ . Diese sind alle größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien, welche für  $\text{H} \cdots \text{S}$   $2.90 \text{ \AA}$  und für  $\text{H} \cdots \text{O}$   $2.62 \text{ \AA}$  betragen. Zu beachten ist, dass in den Strukturen von  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  das  $\text{Ch2}$  dem  $\text{O1}$  des Phenoxathiins entspricht, daher sind die  $\text{H5} \cdots \text{Ch2}$ -Abstände in diesen auch deutlich geringer. Werden dazu noch die  $\text{H3} \cdots \text{X7}$ -Wechselwirkungen beachtet, die in den Strukturen von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$   $2.87 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und  $2.97 \text{ \AA}$  ( $\text{X} =$

Br), in  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$   $3.17 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) und  $3.27 \text{ \AA}$  ( $\text{X} = \text{Br}$ ) jeweils mit  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$  betragen, ist der Einfluss des Halogen-Atoms erkennbar, aber nicht vorherrschend. Viel wahrscheinlicher ist die Tatsache, dass die  $\text{PhA}-\text{PhA}$ -Kontakte über die  $\text{H5} \cdots \text{O1}$ -Wechselwirkungen dafür sorgen, dass die  $\text{C4} \cdots \text{C9}$ -Abstände im Vergleich zu denen der  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ -Verbindungen länger sind und somit auch die  $\text{H3} \cdots \text{X7}$ -Wechselwirkungen.

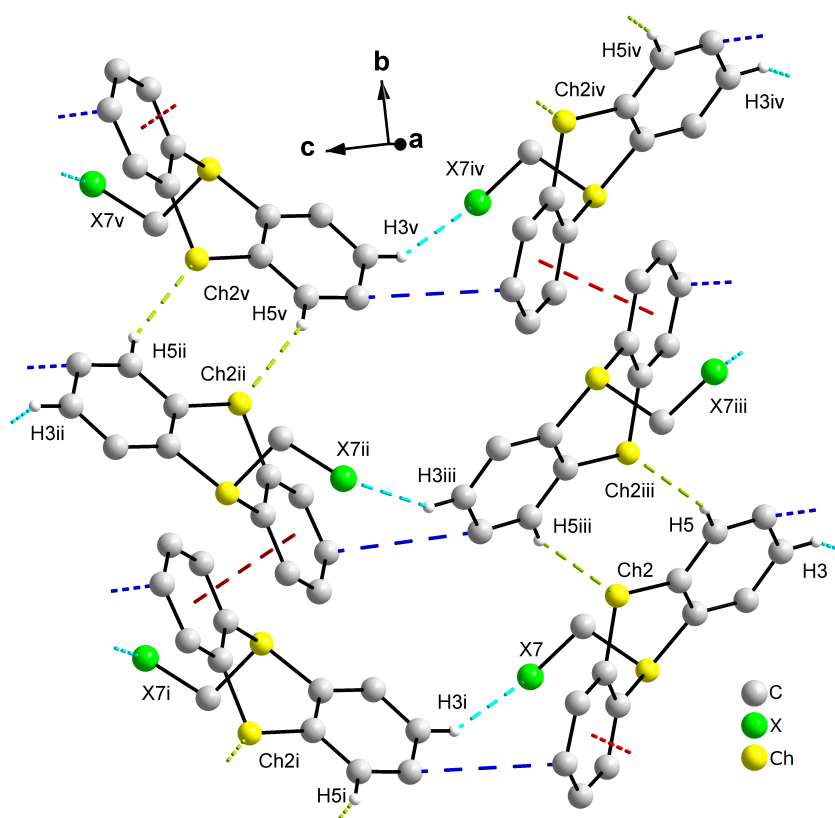


Abb. 2.17: Darstellung der  $\text{H5} \cdots \text{Ch2}$ - (hellgrün) und  $\text{H3} \cdots \text{X7}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}$ ,  $\text{PhA}$ ). Für Phenoxathiin gilt  $\text{Ch2} \cong \text{O1}$ .

Die zweite strukturelle Eigenschaft, die den  $\text{C4} \cdots \text{C9}$ -Abstand beeinflusst, ist das  $[\text{MX}_6]^-$ -Anion, welches in den Lücken zwischen den Kationen liegt. Das Anion weist diverse  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Kontakte zu den Kationen auf, sodass diese zwangsweise weiter voneinander entfernt werden, je voluminöser das Anion ist. Damit ist vor allem der Unterschied zwischen den  $[\text{MCl}_6]^-$ - und  $[\text{MBr}_6]^-$ -Anionen gemeint, denn je größer dieses ist, desto länger sind auch die  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Abstände aufgrund der einzelnen Van-der-Waals-Radien. Insgesamt liegen drei  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Kontakte in den Strukturen vor (Abb. 2.18).



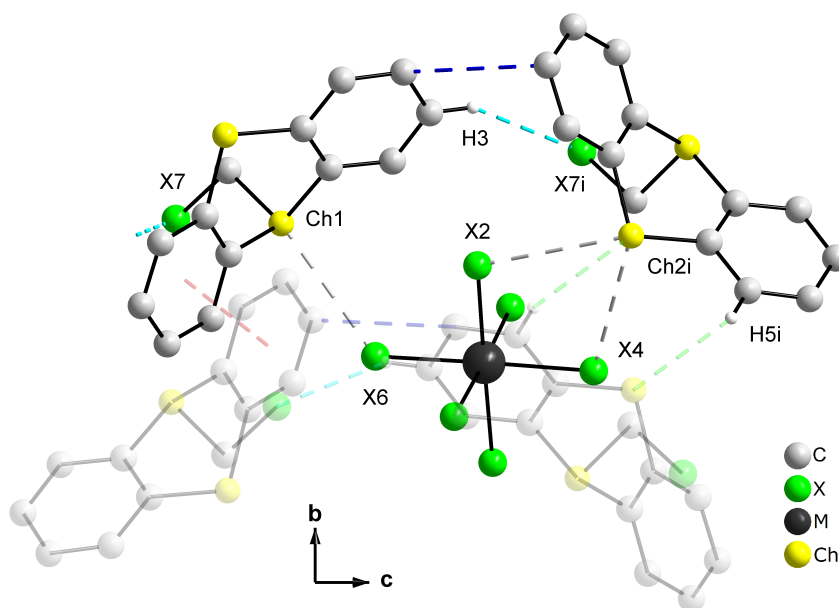


Abb. 2.18: Darstellung der  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Kontakte (hellgrau) in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ). Für Phenoxathiin gilt  $\text{Ch2} \equiv \text{O1}$ . Auf den Betrachter zugewandt liegende Kationen sind transparent dargestellt.

Tabelle 2.10: Längen der  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.18 in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ) sowie die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Chalkogen- und Halogen-Atoms (in Klammern) in Å.

$[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$	$\text{Ch2} \cdots \text{X2}$	$\text{Ch2} \cdots \text{X4}$	$\text{Ch1} \cdots \text{X6}$
$[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$	3.49 (3.55)	3.48 (3.55)	3.46 (3.55)
$[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{MBr}_6]$	3.54 (3.65)	3.59 (3.65)	3.53 (3.65)
$[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$	3.47 (3.27)	3.56 (3.27)	3.37 (3.55)
$[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{MBr}_6]$	3.54 (3.37)	3.74 (3.37)	3.46 (3.65)

Fast alle aufgeführten Abstände sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien. Vor allem in  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  werden signifikante  $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen ausgebildet, wodurch erklärbar wird, warum die  $\text{C4} \cdots \text{C9}$ -Abstände dieser Verbindungen kürzer sind als in den Strukturen von  $[\text{PhA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ .

Nachdem die Strukturen der ersten Gruppe analysiert wurden, erfolgt nun die Betrachtung der zweiten Gruppe, bestehend aus den Verbindungen  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Die  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen der  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$ -Verbindungen liegen formal in Stapeln vor und werden entlang der kristallographischen  $c$ -Achse von den  $[\text{TaX}_6]^-$ -Anionen räumlich getrennt. Bei den Stapeln handelt es sich aber nicht um die Art Stapel, wie sie aus Organischen Metallen gemeinhin bekannt sind. Die Kationen sind in einem Zick-Zack-Muster angeordnet, ohne Kontakt zwischen den Phenyl-Ringen (Abb. 2.20). Der  $\text{C3} \cdots \text{C4}$ -Abstand beträgt in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$  3.77 Å und in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$  3.88 Å.

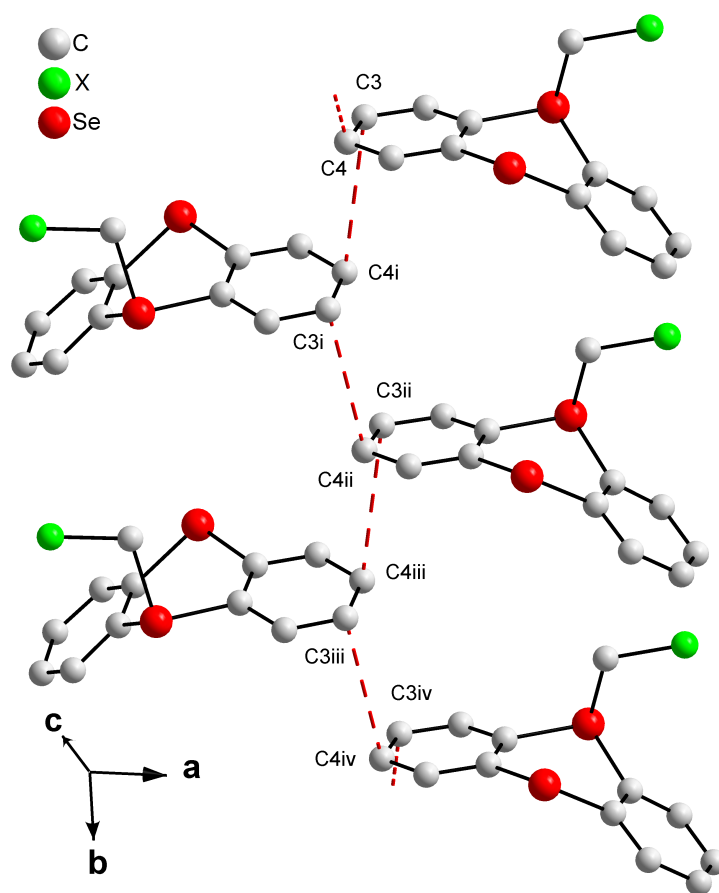


Abb. 2.19: Zick-Zack-Muster der  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die roten, gestrichelten Linien geben die kürzesten C–C-Abstände zwischen den Chalkogenanthren-Einheiten an.

Die Abstände zwischen den in *b*-Richtung verlaufenden Stapeln betragen entlang der kristallographischen *a*-Achse 4.66 Å bzw. 4.88 Å, sodass zwischen den Stapeln keinerlei Wechselwirkungen vorherrschen (Abb. 2.20). Weiterhin werden die Stapel in *c*-Richtung von den Anionen getrennt.

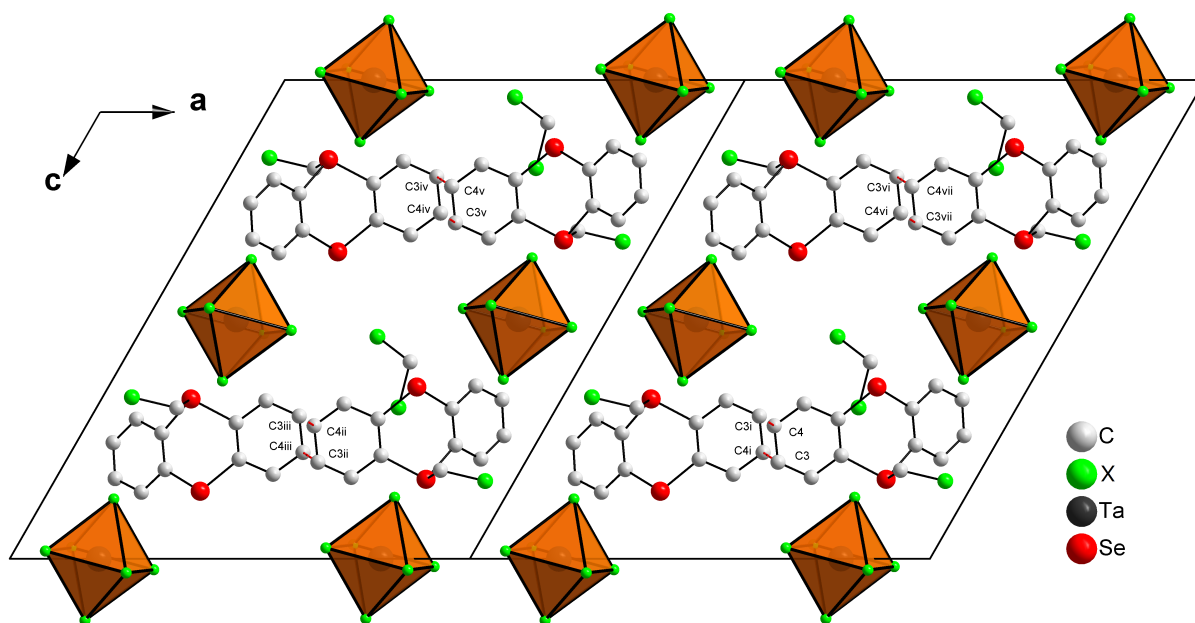


Abb. 2.20: Ausschnitt aus der in *a*-Richtung verdoppelten Elementarzellen der Strukturen von [SeA-CH<sub>2</sub>X][TaX<sub>6</sub>] (mit X = Cl, Br) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse und vereinfachter Darstellung der [TaX<sub>6</sub>]<sup>−</sup>-Anionen als Oktaeder.

Die zusätzlich in die Kristallstruktur eingebauten Solvat-Moleküle liegen zur Hälfte in den Hohlräumen des Zick-Zack-Musters der Kationen und zur Hälfte zwischen den Stapeln. Die Solvat-Moleküle interagieren sowohl mit den Kationen als auch mit den Anionen über H ··· X-Kontakte (Abb. 2.21).

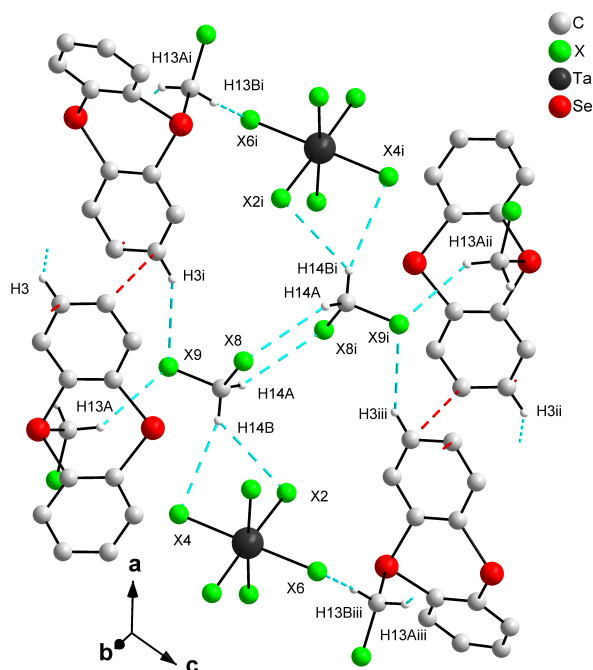


Abb. 2.21: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte (türkis) zwischen Solvat-Molekülen und Kationen bzw. Anionen in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Tabelle 2.11: Längen der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.21 in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å.

$\text{H} \cdots \text{X}$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$
$\text{H3} \cdots \text{X9}$	3.01	3.15
$\text{H13A} \cdots \text{X9}$	2.93	3.02
$\text{H13B} \cdots \text{X6}$	2.53	2.63
$\text{H14A} \cdots \text{X8}$	3.08	3.09
$\text{H14B} \cdots \text{X2}$	3.02	3.09
$\text{H14B} \cdots \text{X4}$	3.05	3.09

Lediglich der  $\text{H13A} \cdots \text{X6}$ -Abstand kann als signifikante Wechselwirkung betrachtet werden, da dies der einzige Abstand ist, der kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien aus einem Wasserstoff- und Halogen-Atom ist.

Neben den  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen zwischen Solvat-Molekül und Kation bzw. Anion liegen noch weitere zwischen Kation und Anion vor (Abb. 2.22). Die nachfolgende Darstellung zeigt das kristallographisch identische Anion aus der vorherigen

Abbildung 2.21. Einige der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkung wurden übernommen, um die Zuordnung und Einordnung innerhalb der Struktur zu erleichtern.

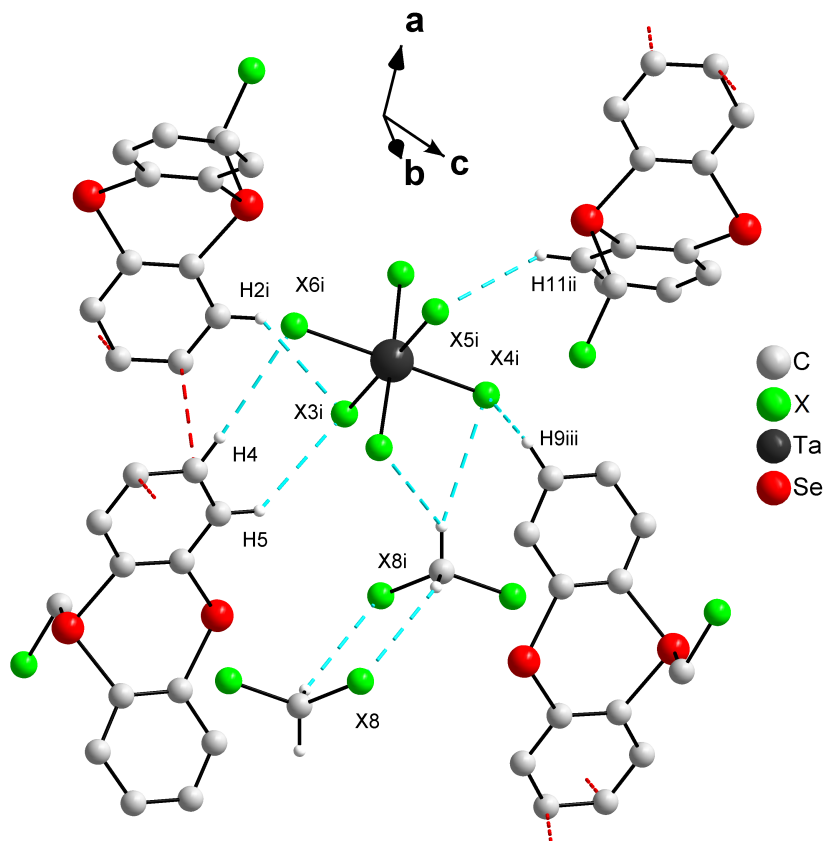


Abb. 2.22: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Tabelle 2.12: Längen der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.22 in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å.

$\text{H} \cdots \text{X}$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$
$\text{H2} \cdots \text{X3}$	2.88	3.03
$\text{H4} \cdots \text{X6}$	2.96	3.19
$\text{H5} \cdots \text{X3}$	2.91	2.99
$\text{H9} \cdots \text{X4}$	2.99	3.11
$\text{H11} \cdots \text{X5}$	2.96	3.15

Keine dieser  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Abstände ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Halogen-Atoms. Jedoch zeigt die Darstellung aus Abbildung 2.22 gut, wie sehr das Anion durch schwache Wechselwirkungen mit den Kationen auf seiner Position in der Struktur fixiert wird.

Neben den bereits gezeigten  $\text{H} \cdots \text{X}$ - liegen noch  $\text{Se} \cdots \text{X}$ -Kontakte vor, die an Beachtung finden (blaue Linien in Abb. 2.23). Ebenfalls wurde bei dieser Darstellung darauf geachtet, dass der Ausschnitt aus der Struktur denen von zuvor gleicht, sodass direkt Bezug auf die Ergebnisse genommen werden kann.

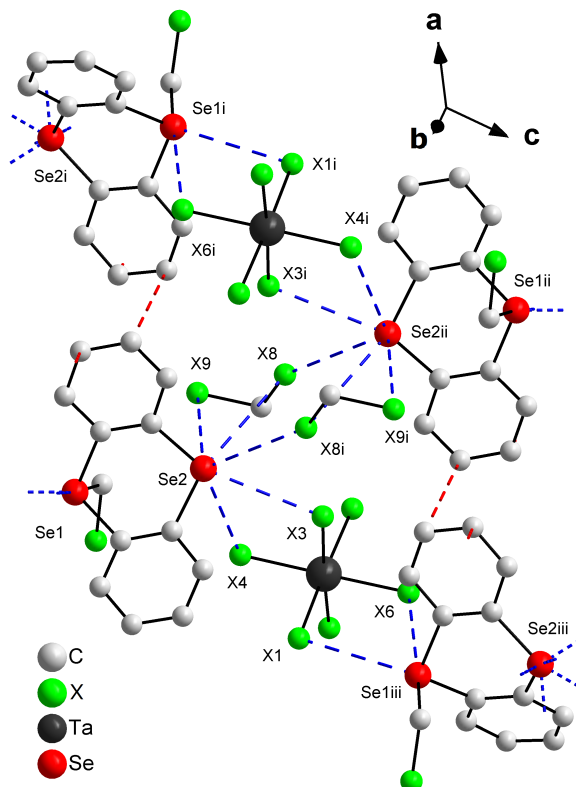


Abb. 2.23: Darstellung der  $\text{Se} \cdots \text{X}$ -Kontakte (blau) in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).

Tabelle 2.13: Längen der  $\text{Se} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.23 in den Strukturen von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å.

$\text{Se} \cdots \text{X}$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$	$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$
$\text{Se1} \cdots \text{X1}$	3.72	3.90
$\text{Se1} \cdots \text{X6}$	3.36	3.42
$\text{Se2} \cdots \text{X3}$	3.47	3.62
$\text{Se2} \cdots \text{X4}$	3.75	3.87
$\text{Se2} \cdots \text{X8}$	3.69	3.74
$\text{Se2} \cdots \text{X9}$	3.91	4.21

Aufgrund der  $\text{Se} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen wird das Anion fest auf seiner Position fixiert. Die  $\text{Se1} \cdots \text{X6}$ - und  $\text{Se2} \cdots \text{X3}$ -Abstände sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von  $\text{Se} \cdots \text{Cl}$  (3.65 Å) bzw.  $\text{Se} \cdots \text{Br}$  (3.75 Å), sodass Wechselwirkungen zwischen den Atomen stattfinden. Abschließend zu den Strukturtypen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ) folgt die letzte der drei Gruppen mit  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Obwohl die Verbindung der letzten Gruppe aufgrund des Kristallsystems von den anderen beiden Gruppen abweicht, bestehen Zusammenhänge zwischen der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  und den Vertretern aus Gruppe 1 und 2. Ähnlich wie bei  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) liegen in der Struktur  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationenpaare vor, die über Phenyl-Ringe verbunden sind (Abb. 2.24). Die Phenyl-Ringe liegen nicht kongruent übereinander, sondern sind leicht gegeneinander verschoben. Das C5-Atom des einen Ringes befindet sich genau über dem Mittelpunkt des anderen. Dieser Abstand beträgt 3.37 Å, der der Mittelpunkte der beiden Phenyl-Ringe 3.79 Å.

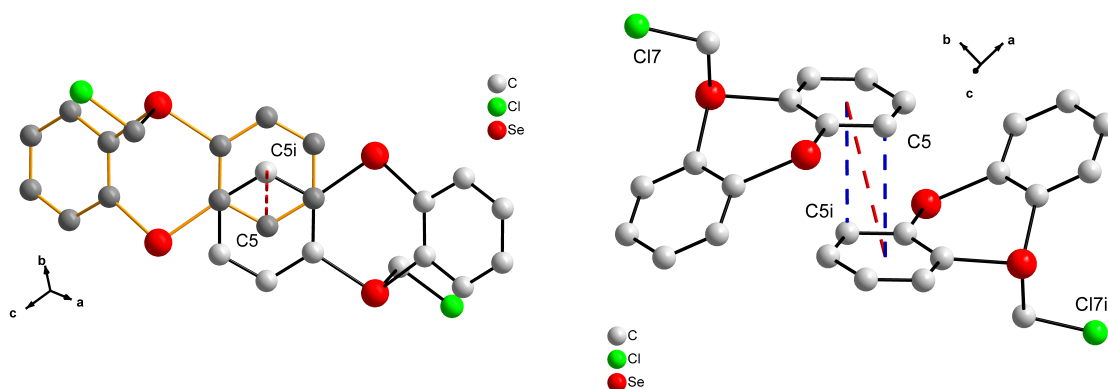


Abb. 2.24: Paarbildung der  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. In der linken der beiden Darstellungen wird das oben liegende Kation durch dunkelgraue C-Atome und orangefarbene Bindungen hervorgehoben. Die rote Linie symbolisiert den Abstand der Mittelpunkte beider Phenyl-Ringe und die blaue Linie steht für den kürzesten Abstand der Kationen, der Verbindung aus C5-Atom und Mittelpunkt des Phenyl-Ringes.

Wird die nähere Umgebung des Kationen-Paares betrachtet, erscheinen weitere Paare, sodass eine eindimensionale Kette aus  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen entsteht, die entlang der kristallographischen *a*-Achse verläuft (Abb. 2.25a). Die kürzeste Distanz zwischen den Paaren ist der C5–C10-Abstand mit 3.43 Å.

Die Struktur ist aus weiteren Ketten aufgebaut, die durch die  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Fragmente am Se1-Atom voneinander getrennt werden und die Ketten auf Abstand halten (Abb. 2.25b). Aufgrund sterischer Abstoßung erfolgt die Anordnung der Fragmente zu einem Parallelogramm (braune Linie), das aus den Atomen C13, Cl7, C13ii und Cl7ii aufgebaut ist. Im Mittelpunkt des Parallelogrammes, den Schnittpunkten der Diagonalen aus Cl7–Cl7ii und C13–C13ii, liegt ein Inversionszentrum. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Fragmente füllt den vom  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kation generierten Hohlraum aus.

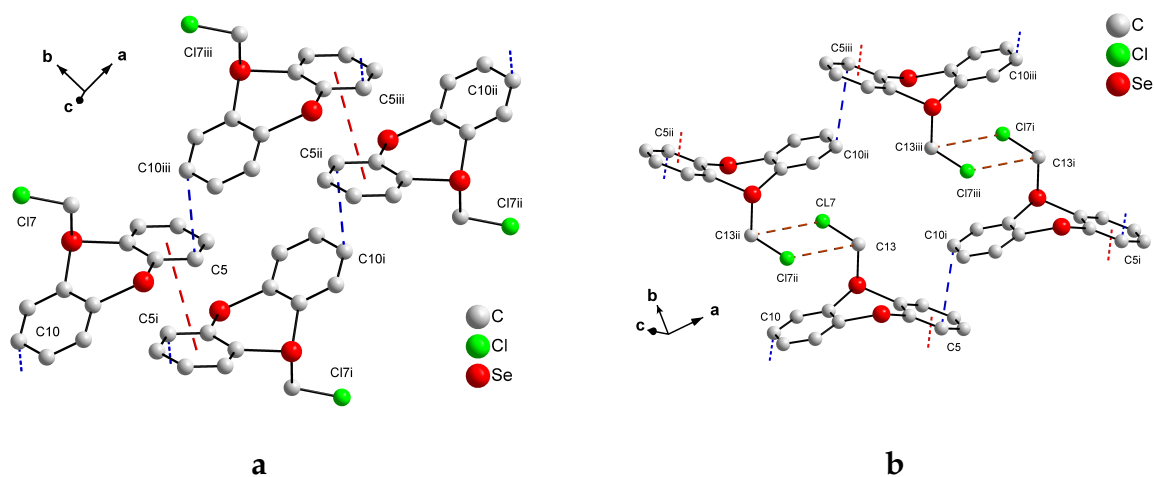


Abb. 2.25: Ausschnitte aus den Verknüpfungsmustern der  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . Eindimensionales Kettenmuster durch Paarbildung der Kationen (Abb. a, rote und blaue Linien) und Verknüpfung der Ketten durch die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Fragmente der Kationen (Abb. b, braune Linie).



Eine Kombination des eindimensionalen Kettenmusters (Abb. 2.25a) und der Verknüpfung der Ketten durch die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Fragmente (Abb. 2.25b) ergibt ein zweidimensionales Verknüpfungsmuster der Kationen (Abb. 2.26).

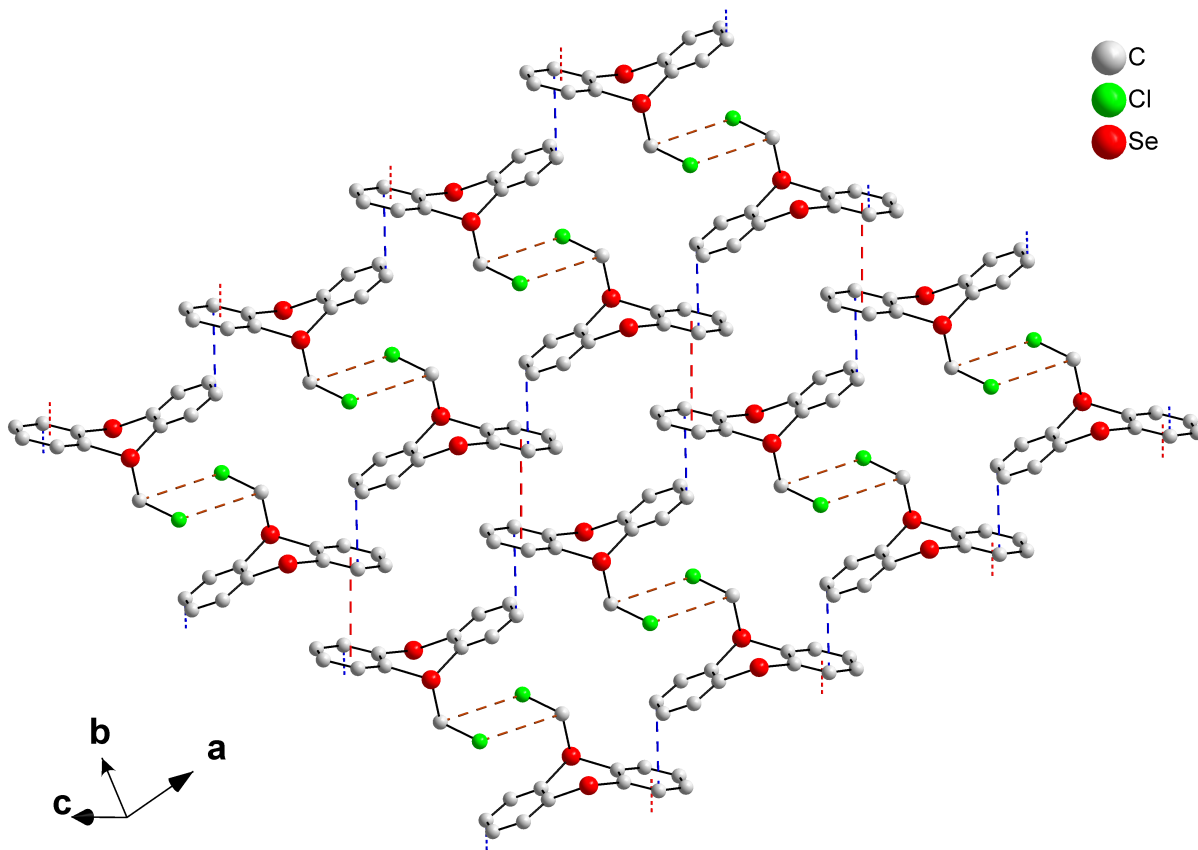
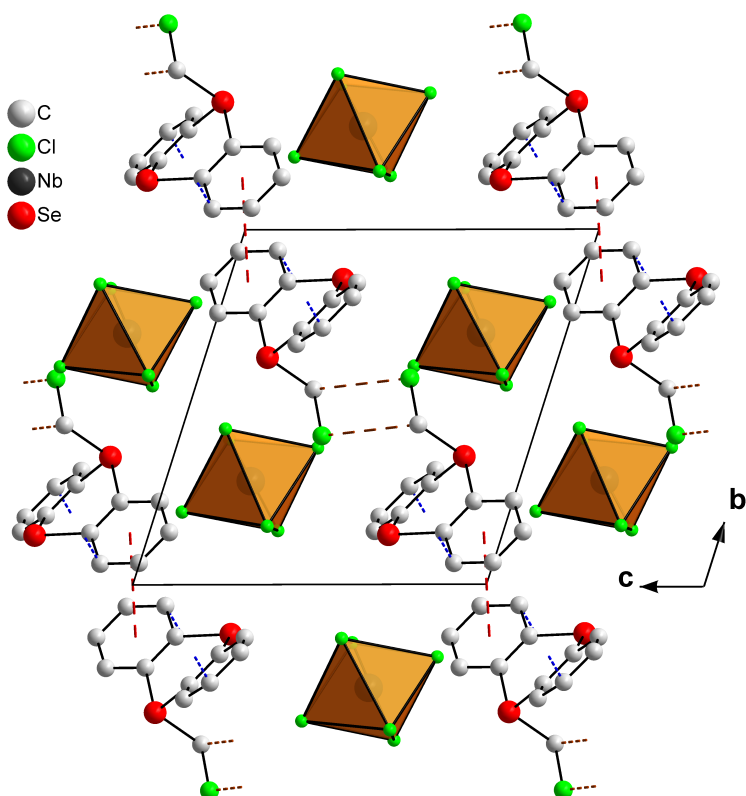


Abb. 2.26: Zweidimensionales Verknüpfungsmuster der  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  mit eingezeichneten Paarbildungen der Kationen (rote und blaue Linie) sowie der Verknüpfung der Ketten über die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Fragmente (braune Linie).

Die zweidimensionalen Stränge aus Kationen werden durch die  $[\text{NbCl}_6]^-$ -Anionen getrennt, es entsteht eine Schichtstruktur (Abb. 2.27). Eine Darstellung aus zwei verschiedenen Blickrichtungen soll das verdeutlichen.

a)



b)

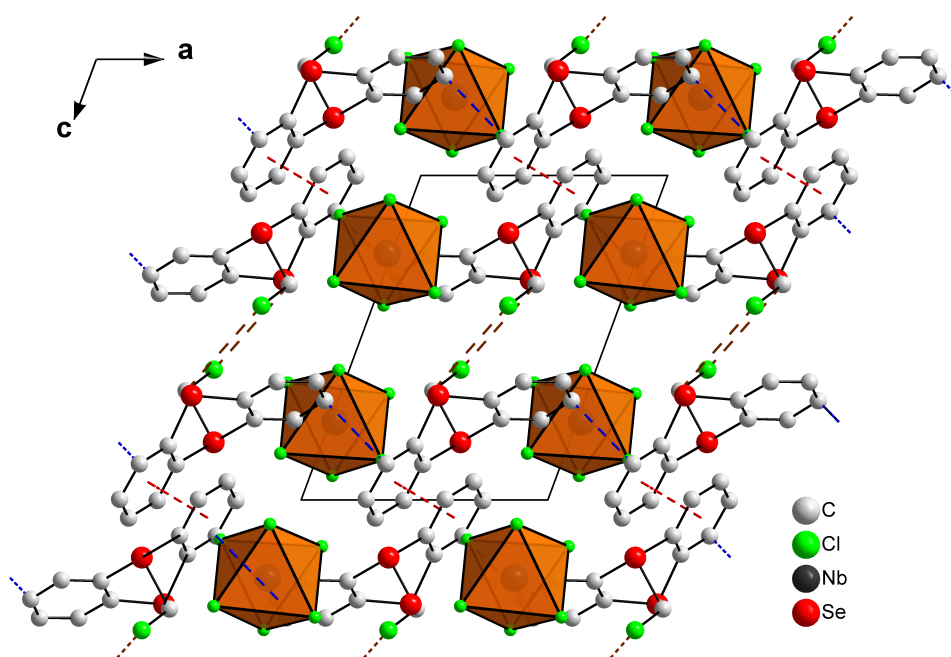


Abb. 2.27: Ausschnitte aus der Elementarzelle der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ - (Abb. a) und  $b$ -Achse (Abb. b) und vereinfachter Darstellung der  $[\text{NbCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder.

Obwohl die elf zuvor beschriebenen ionischen Chalkogenanthren-Verbindungen alle aus dem selben Strukturmotiv aufgebaut sind, den  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen und den  $[\text{MX}_6]^-$ -Anionen, bestehen zwischen den einzelnen Strukturen dennoch signifikante Unterschiede, was die Packung der Ionen betrifft. So bildet Gruppe 1 ein quasi dreidimensionales Netzwerk aus Kationen aus, bei dem die Anionen in den Lücken dieses Netzwerkes liegen, während die Kationen aus Gruppe 2 und 3 ein quasi zweidimensionales Netzwerk aufweisen, dessen Kationen-Stränge durch die Anionen voneinander getrennt werden, sodass eine Schichtstruktur entsteht. Zusätzlich sind in den Kristallstrukturen von Gruppe 2 Dihalogenmethan-Moleküle eingebaut.

Nachdem die Solvothermal-Reaktionen in Dichlormethan bzw. Dibrommethan dazu geführt haben, dass das Dihalogenmethan-Molekül in  $\text{CH}_2\text{X}^+$  und  $\text{X}^-$  gespalten und das gebildete  $\text{CH}_2\text{X}^+$  vom Chalkogenanthren koordiniert wurde, wurden die Reaktionen aus Chalkogenanthren und Metallhalogenid in einem anderen Lösungsmittel erneut durchgeführt. Als Medium diente Chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) mit der Intention, auch bei dieser Reaktion vom  $\text{CHCl}_3$ -Molekül ein  $\text{Cl}^-$ -Ion zu abstrahieren, sodass  $\text{CHCl}_2^+$ -Kationen entstehen. Falls dies geschieht, sollten sich die  $\text{CHCl}_2^+$ -Ionen durch Abfangreaktionen mit den Chalkogenanthrenen nachweisen lassen.

### 2.2.4 Synthese von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$

Für die Reaktionen mit Chloroform wurden ebenfalls dickwandige Duranglasampullen verwendet, um dem Druck des Lösungsmittels beim Erwärmen standzuhalten. Chalkogenanthren und Metallpentachlorid wurden im Verhältnis 1:1 eingesetzt und eine geringe Menge des Lösungsmittels hinzugefügt, sodass insgesamt sechs Ansätze entstanden (Tab. 2.14). Durch die Zugabe von Chloroform zu den Edukten nahm das Lösungsmittel eine spezifische Farbe an. Die Farbe der  $\text{NbCl}_5$ -Ansätze wurde schwarz, die von  $\text{TaCl}_5$  rot.

Die Ansätze wurden mehrere Tage einem Temperaturgradienten von  $60^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$  ausgesetzt. Das Ende der Reaktion wurde anhand der sich bildenden, farbigen Kristalle ausgemacht. Ähnlich der Reaktionen in Dihalogenmethan waren die Farben der Kristalle systematisch. Thianthren und Selenanthren bildeten mit  $\text{NbCl}_5$  rot-orange und mit  $\text{TaCl}_5$  gelbe Kristalle aus. Die Kristalle mit Phenoxathiin waren hingegen gelb ( $\text{NbCl}_5$ ) oder farblos ( $\text{TaCl}_5$ ). Die erhaltenen Produkte ergaben eine Zusammensetzung von  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ). Die Reaktionsgleichung für die Synthesen dieser Verbindungen lautet:

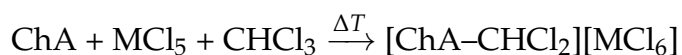


Tabelle 2.14: Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen ionischer Chalkogenanthren-Verbindungen mit Chloroform. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

m (ChA) / g	m (MX <sub>5</sub> ) / g	n / mmol	V (CHCl <sub>3</sub> ) / mL	n / mmol
0.04    TA	0.050    NbCl <sub>5</sub>	0.185	0.25	3.120
	0.066    TaCl <sub>5</sub>			
0.04    SeA	0.035    NbCl <sub>5</sub>	0.129	0.25	3.120
	0.046    TaCl <sub>5</sub>			
0.04    PhA	0.054    NbCl <sub>5</sub>	0.199	0.25	3.120
	0.072    TaCl <sub>5</sub>			

Chloroform reagiert in der selben Weise mit den Chalkogenanthrenen wie die Dihalogenmethane. Das Metallpentachlorid abstrahiert ein  $\text{Cl}^-$ -Ion vom  $\text{CHCl}_3$  und das gebildete  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation wird vom Chalkogenanthren aufgenommen.

Neben den ionischen Verbindungen sind ebenfalls Radikalkationen der Zusammensetzung  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) entstanden und konnten mittels einer Zellbestimmung identifiziert werden. Die erhaltenen Kristalle hatten aber alle eine mindere Qualität, sodass eine genaue Strukturbestimmung daher nicht möglich war. Die Ergebnisse der Zellbestimmungen zeigen aber, dass Chloroform ebenfalls mit Metallpentachloriden in der Lage ist, die Chalkogenanthrene zu oxidieren.

Darüber hinaus wurde bei den Synthesen eine dritte Phase gefunden, deren Zusammensetzung als  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) bestimmt wurde. Diese Phase ist ähnlich aufgebaut wie die angesprochene Verbindungen  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) aus Kapitel 2.2.1 auf Seite 30.

Die Behandlung der Radikalkationen aus den Synthesen der Dihalogenmethane und Chloroform erfolgt gemeinsam in Kapitel 2.3, die aller Nebenprodukte in Kapitel 2.4.

### 2.2.5 Strukturanalyse von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$

Die insgesamt sechs Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $P_{21}^1$ . Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.116 bis 6.141 zu entnehmen.

Chloroform reagiert ähnlich mit den Chalkogenanthrenen und den Metallpentahalogeniden wie die Dihalogenmethane. Die zentralen Struktur motive der Verbindungen (Abb. 2.28) sind ein  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2]^+$ -Kation, das dem  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kation aus Kapitel 2.2.2 sehr ähnelt und ein  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anion. Die beiden Kationen unterscheiden sich lediglich durch den Austausch von einem Wasserstoff- durch ein Chlor-Atom. Phenoxathiin koordiniert über das Schwefel-, welches im Vergleich zum Sauerstoff-Atom aus der Ringebeine heraustritt. Die  $\text{Ch}-\text{C}7$ -Bindungslängen zum  $\text{CHCl}_2^+$ -Fragment liegen bei 1.86 Å für die Verbindungen mit TA/PhA und bei 2.00 Å für die Verbindungen mit

SeA. Das  $\text{CHCl}_2^+$ -Fragment liegt symmetrisch über dem koordinierenden Chalkogen-Atom, sodass das Wasserstoff-Atom zum unkoordinierten Chalkogen-Atom zeigt. Die Koordinationssphäre des Chalkogen-Atoms ist ebenfalls trigonal-pyramidal mit B–A–B-Winkeln zwischen  $99^\circ$  und  $104^\circ$ . Das Kation ist aufgrund einer Spiegelebene, die durch die Atome Ch1, Ch2 und C7 verläuft, symmetrisch aufgebaut und das  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anion besteht aus einem regulären Oktaeder, dessen M1–Cl-Bindungsängen zwischen  $2.33 \text{ \AA}$  -  $2.39 \text{ \AA}$  liegen. Durch die Atome Cl1, M1 und Cl2 verläuft eine Spiegelebene, sodass die Atome Cl3 und Cl4 symmetrieäquivalent sind.

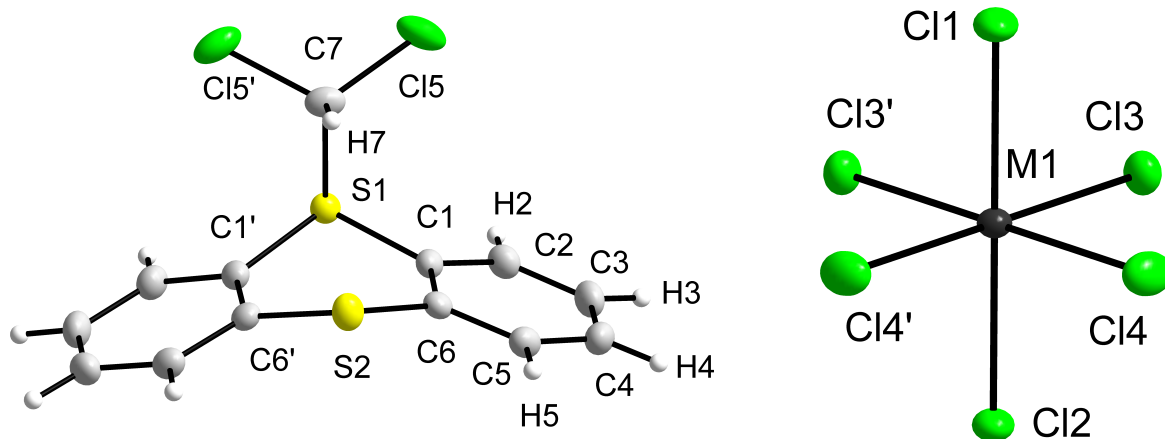


Abb. 2.28: Die Struktur der ionischen Verbindung  $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle sechs dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs  $[\text{ChA-CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) sind analog aufgebaut.

Die Faltungswinkel der Chalkogenanthrene betragen für TA  $144^\circ$ , für SeA  $140^\circ$  und für PhA  $150^\circ$  und sind in der Größenordnung derer aus den  $[\text{ChA-CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen. Es erfolgt eine Aufweitung im Vergleich zum neutralen Chalkogenanthren aufgrund der positiven Ladung am Chalkogen-Atome und der einhergehenden Abnahme der Elektronendichte.

Auch diese Art der Verbindungsklasse ist aktuell nicht in der Literatur bekannt. Die  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ -Verbindungen können als Zwischenstufe auf dem Weg zum Radikalkation angesehen werden. Das  $\text{CH}_2\text{X}^+$ -Kation wird sowohl in den Dihalogemethan- als auch das  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation in den Chloroform-Ansätzen vom Chalkogenanthren abgefangen, ehe dieses oxidierend wirkt. Eine weiterführende Diskussion erfolgt in Kapitel 2.3.

### 2.2.6 Diskussion der Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$

Bei einer Betrachtung der einzelnen Strukturen wird klar, dass die Verbindungen alle isotyp zueinander sind. Eine Bestätigung erfolgt auch über die Gitterparameter (Tab. 2.15), die nur marginal voneinander abweichen. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass alle Verbindungen aus demselben Packungsmuster der Kationen und Anionen bestehen. Daher ist eine Unterteilung in Gruppen isotyper Strukturen nicht notwendig.

Tabelle 2.15: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ).

ChA	$\text{MX}_5$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$	Zellvolumen / $\text{\AA}^3$
TA	$\text{NbCl}_5$	8.28	13.65	9.85	90	112.29	90	1029.67
	$\text{TaCl}_5$	8.28	13.70	9.87	90	112.21	90	1036.37
SeA	$\text{NbCl}_5$	8.31	13.71	10.05	90	112.69	90	1057.45
	$\text{TaCl}_5$	8.31	13.75	10.07	90	112.58	90	1063.36
PhA	$\text{NbCl}_5$	8.42	13.54	9.56	90	112.74	90	1005.54
	$\text{TaCl}_5$	8.41	13.60	9.57	90	112.54	90	1010.28

Obwohl Chloroform und Dichlormethan strukturell sehr ähnlich sind und sich die beiden Moleküle nur durch ein Atom unterscheiden, bilden die  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ -eine andere Struktur aus als die  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ -Verbindungen. Durch Abstraktion eines Chlorid-Ions durch das Metallpentachlorid bleibt ein  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ - (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bzw.  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation (aus  $\text{CHCl}_3$ ) zurück, welches durch das Chalkogenanthren koordiniert wird. Beide Kationen sind spiegelsymmetrisch. Die Spiegelebene des  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Kations verläuft durch das Kohlenstoff- und Chlor-Atom, sodass das Wasserstoff-Atom gespiegelt wird, beim  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation verläuft die Spiegelebene durch das Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atom und das Chlor-Atom wird gespiegelt (Abb. 2.29).

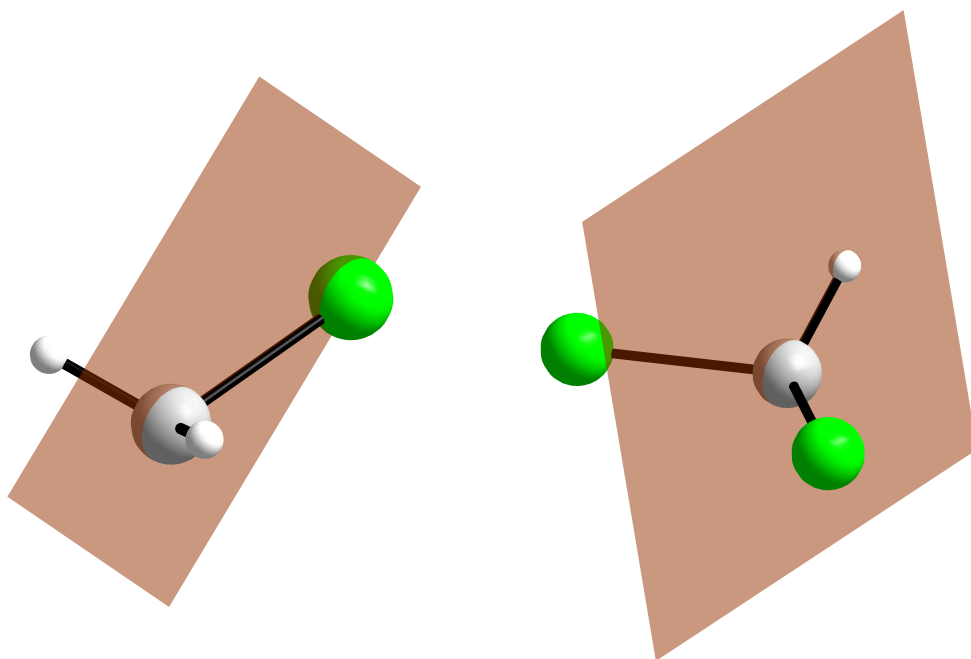


Abb. 2.29: Spiegelsymmetrie der  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ - und  $\text{CHCl}_2^+$ -Kationen mit eingezeichneter Spiegelebene (rot).

Sowohl das  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ - als auch  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation werden vom Chalkogenanthren  $\text{Ch1}$ -Atom koordiniert, sodass ein Wasserstoff-Atom zum  $\text{Ch2}$ -Atom zeigt, dem Atom, welches nicht an der Koordination beteiligt ist. Die angetroffene Koordination führt sowohl zum Verlust der Spiegelsymmetrie des  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Kations als auch des Chalkogenanthrens entlang der  $\text{Ch1} \cdots \text{Ch2}$ -Achse. Die Spiegelsymmetrie könnte erhalten bleiben, wenn sich das  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Kation drehen würde. Aus Gründen der sterischen Abstoßung geschieht dies aber nicht. Im Gegensatz dazu bleibt die Spiegelsymmetrie des  $\text{CHCl}_2^+$ -Kations und des Chalkogenanthrens erhalten (Abb. 2.30). Die Chalkogenanthrene sind als eigenständige Moleküle spiegelsymmetrisch, verlieren diese Eigenschaft aber in der Regel bei einer Koordination, wie die  $\text{MX}_5(\text{ChA})$ - und  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]$   $[\text{MX}_6]$ -Verbindungen (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) aus Kapitel 2.1 und 2.2 zeigen.



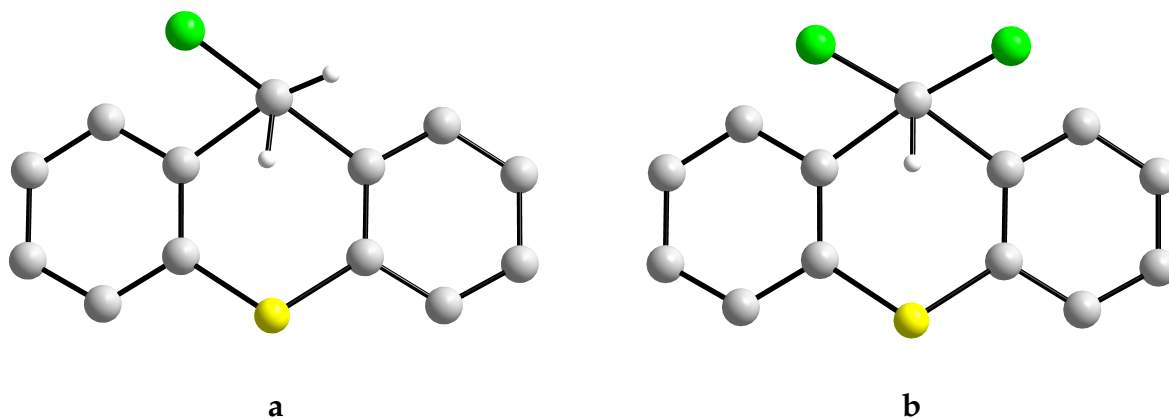


Abb. 2.30: Blick auf die  $[\text{ChA-CH}_2\text{Cl}]^+$ - (Abb. **a**) und  $[\text{ChA-CHCl}_2]^+$ -Kationen (Abb. **b**) in den Strukturen der entsprechenden Hexahalogenidometallate entlang der C-S-Bindung senkrecht zur Molekülebene. Deutlich ist die unterschiedliche Konformation der Molekül-Ionen zu erkennen, die nur im Falle der  $[\text{ChA-CHCl}_2]^+$ -Kationen die Spiegelsymmetrie zulässt.

Die nachfolgenden Darstellungen zeigen Ausschnitte aus der erweiterten Elementarzelle der  $[\text{ChA-CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ -Verbindungen (Abb. 2.31) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *a*- und *b*-Achse. Im Gegensatz zu den Verbindungen der Dihalogengmethane besteht zwischen den  $[\text{ChA-CHCl}_2]^+$ -Kationen kein Verknüpfungsmuster. Die  $[\text{ChA-CHCl}_2]^+$ -Kationen sind in *c*-Richtung durch  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen räumlich voneinander getrennt. Die Anionen sind zudem aus Gründen sterischer Abstoßungen zu den  $\text{CHCl}_2^+$ -Fragmenten etwas in *a*-Richtung versetzt. Entlang der kristallographischen *b*-Achse sind die Kationen in einem Zick-Zack-Muster angeordnet. Innerhalb dieses Musters sind die  $\text{CHCl}_2^+$ -Fragmente zueinander ausgerichtet, die Chlor-Atome zeigen jedoch in unterschiedliche Richtungen und stehen in keinem direkten Kontakt.

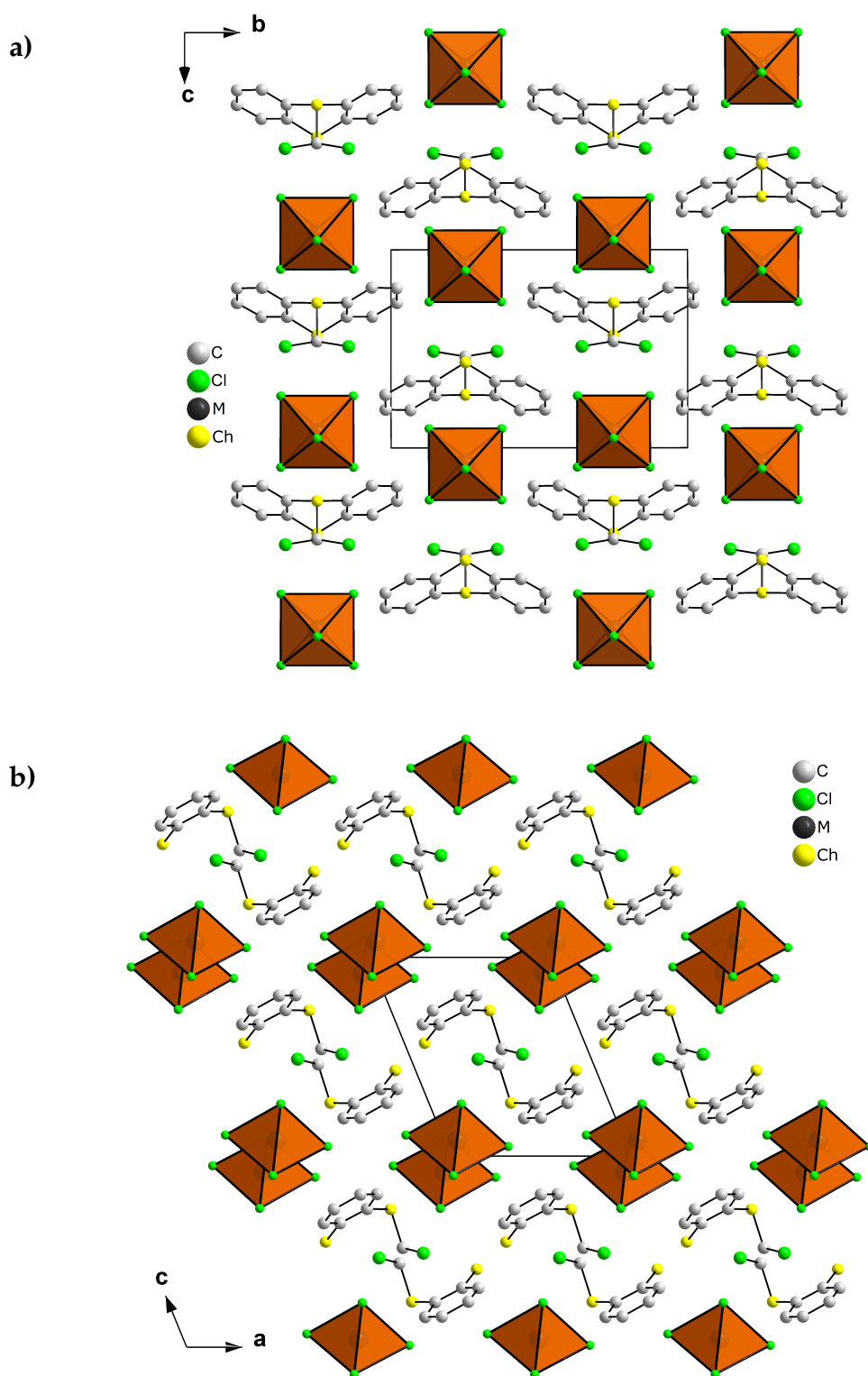


Abb. 2.31: Die Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ - (Abb. a) und  $b$ -Achse (Abb. b) und vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder. Gezeigt ist jeweils die Elementarzelle und ein erweiterter Strukturausschnitt.

Bei der Betrachtung der Umgebung des Anions, insbesondere der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ - (türkis) und  $\text{Ch1} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (hellgrau), fällt auf, dass dieses von den Kationen umschlossen wird (Abb. 2.32). Die in dieser Darstellung abgebildeten oberen drei Kationen liegen alle in einer Ebene und spiegeln das zuvor bereits erwähnte Zick-Zack-Muster wider (Abb. 2.31a). Das untere Kation ist identisch mit dem obersten, nur um eine Translationssymmetrie in  $c$ -Richtung verschoben. Gleiches gilt für die äußeren Kationen, die entsprechend in  $b$ -Richtung verschoben sind.

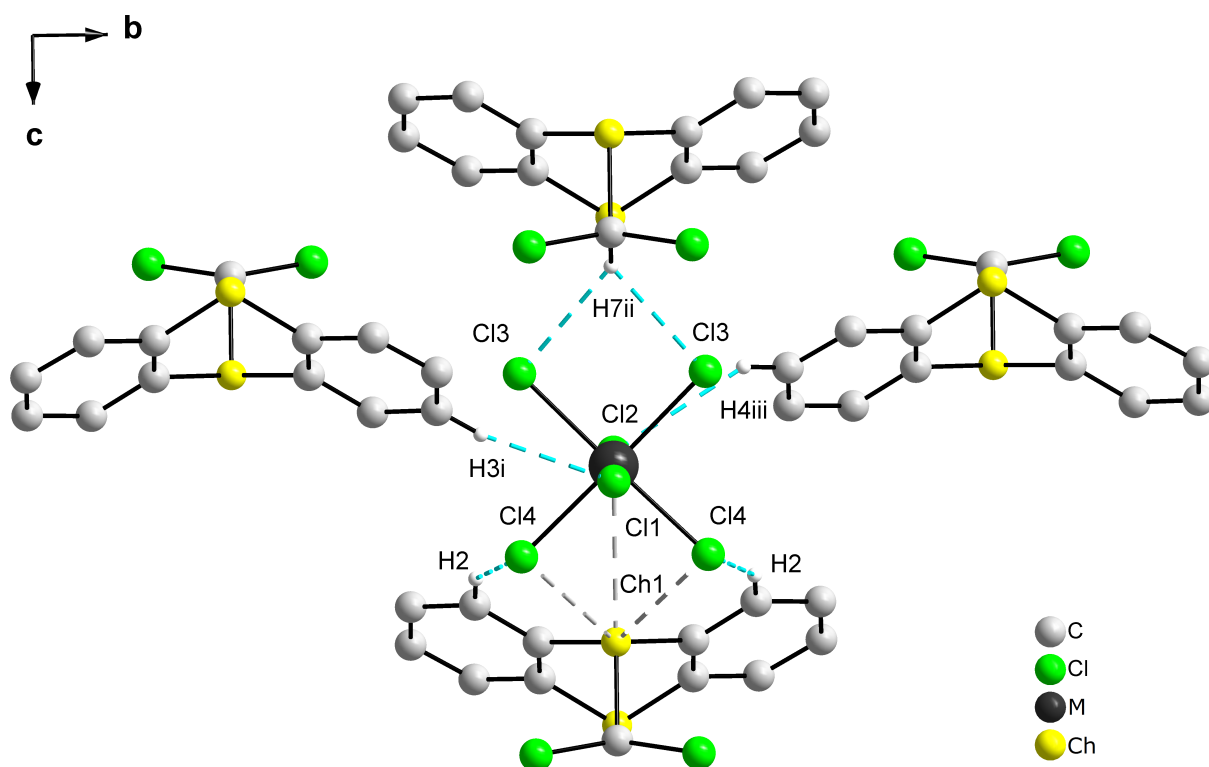


Abb. 2.32: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ - (türkis) und  $\text{Ch1} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (hellgrau) in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Tabelle 2.16: Längen der  $\text{Ch} \cdots \text{Cl}$ - und  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.32 in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) in Å.

$\text{Ch} \cdots \text{Cl}$	$[\text{TA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$	$[\text{SeA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$	$[\text{PhA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$
$\text{Ch1} \cdots \text{Cl2}$	3.49	3.43	3.48
$\text{Ch1} \cdots \text{Cl4}$	3.67	3.55	3.57

H ··· Cl	[TA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ]	[SeA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ]	[PhA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ]
H2 ··· Cl4	2.81	2.87	2.89
H3 ··· Cl1	2.80	2.82	2.84
H4 ··· Cl2	2.81	2.82	2.85
H7 ··· Cl3	2.75	2.79	2.71

Die Werte sind entsprechend der Chalkogenanthrene zusammengefasst, da deren Abstände sehr ähnlich sind. Fast alle dieser Kontakte sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien, die für H ··· Cl 2.85 Å, für S ··· Cl 3.55 Å und für Se ··· Cl 3.65 Å betragen. Das Anion weist starke Wechselwirkungen zu den Kationen auf und ist in den Lücken der Kationen, ohne großen Bewegungsspielraum, gebunden. Das zeigen auch die thermischen Schwingungsellipsoide (Abb. 2.28), die relativ klein sind.

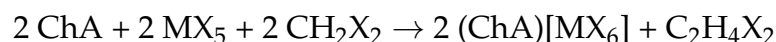
Anders als bei den Ansätzen der Dihalogenmethane, bei denen strukturell unterschiedliche Verbindungen entstanden sind, sind die Verbindungen aus den Ansätzen mit Chloroform alle isotyp zueinander. Die sechs Verbindungen besitzen nicht nur dasselbe Strukturmotiv aus [ChA-CHCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kationen und [MCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>-Anionen, sondern auch die Packungen dieser Moleküle sind gleich. Auf weiterführende Untersuchungen mit Bromoform in Kombination mit den Metallpentabromiden wurde verzichtet. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass diese Reaktionen zu analogen Produkten führen.

Anstelle des Bromoforms wurde Tetrachlormethan (CCl<sub>4</sub>) getestet. Nach den bisher gesammelten Erfahrungen mit den Dihalogenmethanen und Chloroform, bestand die Hoffnung, dass die Metallpentachloride ebenfalls in der Lage sind, dem Tetrachlormethan ein Chlorid-Ion zu abstrahieren, sodass ein CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>-Kation entsteht. Leider war dem nicht der Fall. Es stellte sich heraus, dass CCl<sub>4</sub>, zumindest in den durchgeführten Ansätzen, inert gegenüber dem Metallpentachlorid ist. Aus den durchgeführten Ansätzen wurden stets Verbindungen MCl<sub>5</sub>(ChA) (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA) erhalten, die mittels einer Zellbestimmung identifiziert wurden. Diese sind identisch mit denen in Kapitel 2.1 beschriebenen Substanzen.

## 2.3 Radikalionensalze der Chalkogenanthrene

### 2.3.1 Synthese von (ChA)[MX<sub>6</sub>]

Wie bereits in Kapitel 2.2 angeschnitten, sind die Radikalkationen (ChA)[MX<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA) der Chalkogenanthrene als Nebenprodukte angefallen, sodass die Durchführung der Synthese dementsprechend identisch mit den in Kapitel 2.2 beschriebenen war. Ansätze mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen zwischen Chalkogenanthren und Metallpentahalogenid oder mit Variation der Menge an Dihalogenmethan bzw. Chlorofom waren nicht zielführend im Sinne einer Ausbeuteerhöhung. Auch längere Reaktionszeiten oder höhere -temperaturen führten nicht zum gewünschten Erfolg. Daher wurden die Ansätze zur Synthese der Radikalkationen ebenfalls mehrere Tage einem Temperaturgradienten von 50°C → Raumtemperatur ausgesetzt. Die gebildeten Radikalkationen-Verbindungen hatten alle einen bronzefarbenen Farbton und erschienen als plättchenförmige Kristalle. Die Reaktionsgleichung für die Bildung der Radikalkationen aus den Edukten in Dihalogenmethan lautet:



Die tatsächliche Reaktionsgleichung unter Einbeziehung aller sich bildender Produkte und dem Verzicht auf das Solvat-Molekül, welches in der Kristallstruktur der Verbindungen mit SeA eingebaut wird, lautet wie folgt:



Eine Erklärung für die Entstehung des Moleküls C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>X<sub>2</sub> erfolgt in Kapitel 2.3.4 auf S. 73.

### 2.3.2 Strukturanalyse von (ChA)[MX<sub>6</sub>]

Die durchgeführten Synthesen lieferten Radikalkationen von TA und SeA, nicht aber von PhA. Bisher sind auch keine Radikalkationen von PhA in der Literatur bekannt, zumindest nicht als Bestandteil einer Kristallstruktur. Sowohl in Dichlormethan, Dibrommethan als auch in Chloroform wurden Radikalkationen der Chalkogenanthrene erhalten. Jedoch entstanden nur in den Ansätzen in Dichlormethan Einkristalle guter Qualität für eine Strukturanalyse, Kristalle aus anderen Lösungsmitteln erwiesen sich als schwache Streuer für Röntgenstrahlung. Trotzdem war eine Identifikation über die Zellbestimmung und Abgleiche der bereits bestimmten Kristallstrukturen aus den Dichlormethan-Ansätzen möglich. Da von den Radikalkationen nur verwertbare Einkristallstrukturdaten aus den Ansätzen der Metallpentachloride in Dichlormethan vorliegen, werden auch nur diese in dem Kapitel behandelt. Daher wird im folgenden auf eine allgemeine Formulierung der Halogenide durch ein X verzichtet und die tatsächliche Summenformel (ChA)[MCl<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) verwendet.

Zwischen den Kristallstrukturen, die TA oder SeA enthalten, bestehen abermals Unterschiede. (TA)[MCl<sub>6</sub>] kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C_{2m}^2$ , (SeA)[MCl<sub>6</sub>] hingegen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.146 bis 6.165 zu entnehmen.

Grundlegend bestehen sowohl die Verbindungen mit TA als auch die mit SeA aus denselben Kationen und Anionen (Abb. 2.33). Die Kationen werden von TA- bzw. SeA-Radikationen gebildet, die einfach positiv geladen sind. Aufgrund der positiven Ladung am Chalkogenanthrenylium-Ion sind diese nicht mehr entlang der Ch · · · Ch-Achse gefaltet. Das (TA)<sup>+</sup>-Kation ist mit einem Faltungswinkel von 180° perfekt planar, das (SeA)<sup>+</sup>-Kation mit 174° nahezu. Der S1–C1- bzw. Se1–C1/C12-Abstand weicht mit 1.74 Å bzw. 1.88 Å nur marginal von den Abständen im neutralen Chalkogenanthren ab (1.76 Å bzw. 1.90 Å). Das (TA)<sup>+</sup>-Kation weist eine Spiegelebene auf, die durch die Atome Ch1 und Ch1' verläuft und die beiden Phenyl-Ringe aufeinander abbildet. Zudem verläuft eine zweizählige Achse durch die Mittelpunkte der C1–C1'- und C3–C3'-Bindungen. Das Anion wird von einem regulärem [MCl<sub>6</sub>]<sup>–</sup>-Oktaeder gebildet, dessen M1–Cl-Bindungslängen in den vier Verbindungen zwischen 2.33 Å - 2.36 Å liegen. Das Anion weist eine Spiegelebene entlang der Atome Cl1, Cl1' und M1 auf, sodass die Atome Cl2 und Cl2' auf Cl2'' und Cl2''' abgebildet werden. Die zweizählige Achse verläuft durch das M1-Atom und bildet Cl2 auf Cl2' und Cl2'' auf Cl2''' ab.

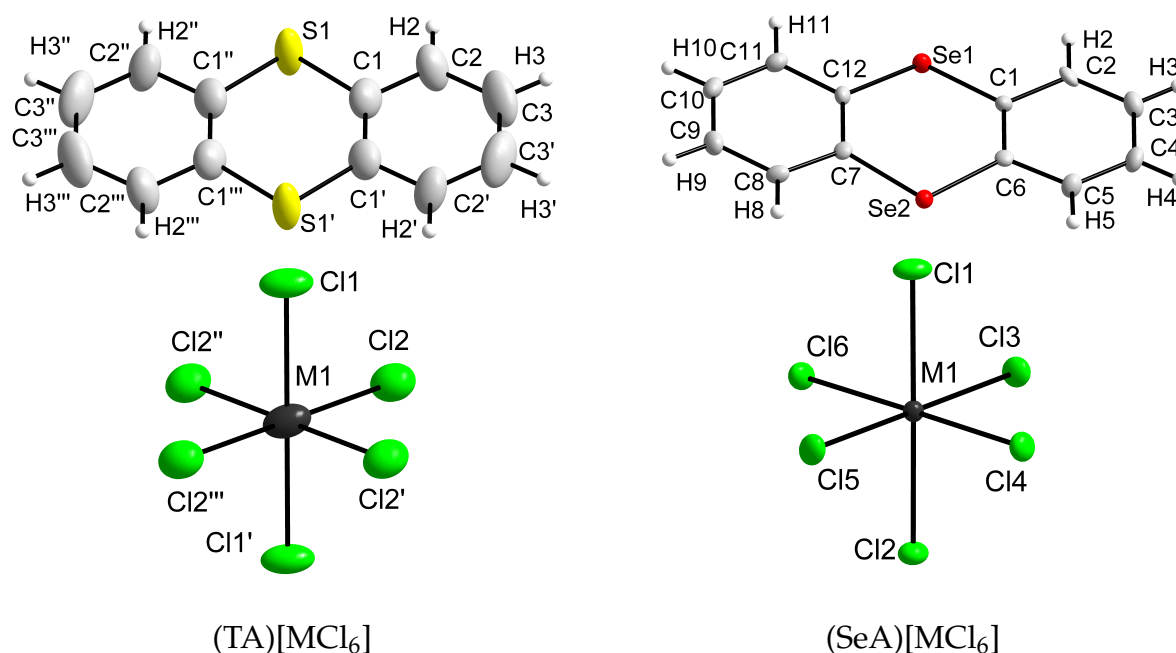


Abb. 2.33: Die Strukturen der Verbindungen (TA)[NbCl<sub>6</sub>] und (SeA)[NbCl<sub>6</sub>]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs (ChA)[MCl<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) sind analog aufgebaut.

### 2.3.3 Vergleich der Strukturen von (ChA)[MX<sub>6</sub>]

Die vier Verbindungen können wie bereits erwähnt in zwei Gruppen unterteilt werden. Die erste Gruppe enthält das Thianthren-Radikalion, die zweite Gruppe das Selenanthren-Radikalion. Sowohl die TA- als auch die SeA-Verbindungen sind untereinander isotyp (Tab. 2.17).

Tabelle 2.17: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von (ChA)[MCl<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA).

ChA	MX <sub>5</sub>	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	Zellvolumen / Å <sup>3</sup>
TA	NbCl <sub>5</sub>	7.62	14.59	8.13	90	102.27	90	884.16
	TaCl <sub>5</sub>	7.62	14.56	8.11	90	101.95	90	879.71
SeA	NbCl <sub>5</sub>	6.84	11.55	12.73	64.49	89.82	77.02	879.85
	TaCl <sub>5</sub>	6.85	11.57	12.76	64.46	89.82	77.03	883.96

Dass die Qualität der aufgenommenen Einkristallstrukturdatensätze der TA-Verbindungen nicht zufriedenstellend waren, zeigt Abbildung 2.33. Die thermischen Schwingungsellipsoide der Atome sind sehr groß und auf eine Verzwillingung des Kristalls zurückzuführen. Außerdem besteht zwischen den Kationen  $\text{TA}^{\cdot+}$  und  $\text{SeA}^{\cdot+}$  in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  ein entscheidender Unterschied, weswegen der Faltungswinkel der SeA-Radikationen auch nicht  $180^\circ$  beträgt. Während die TA-Radikalkationen als isolierte Moleküle vorliegen (Abb. 2.34), bilden die Radikalkationen von SeA Ionenpaare (Abb. 2.35). Das führt dazu, dass die SeA-Atome innerhalb der Dimere aufeinander gerichtet sind, die Phenyl-Ringe der Selenanthrene aber eine gegenseitige Abstoßung erfahren, sodass eine leichte Faltung entlang der  $\text{Se} \cdots \text{Se}$ -Achse auftritt.

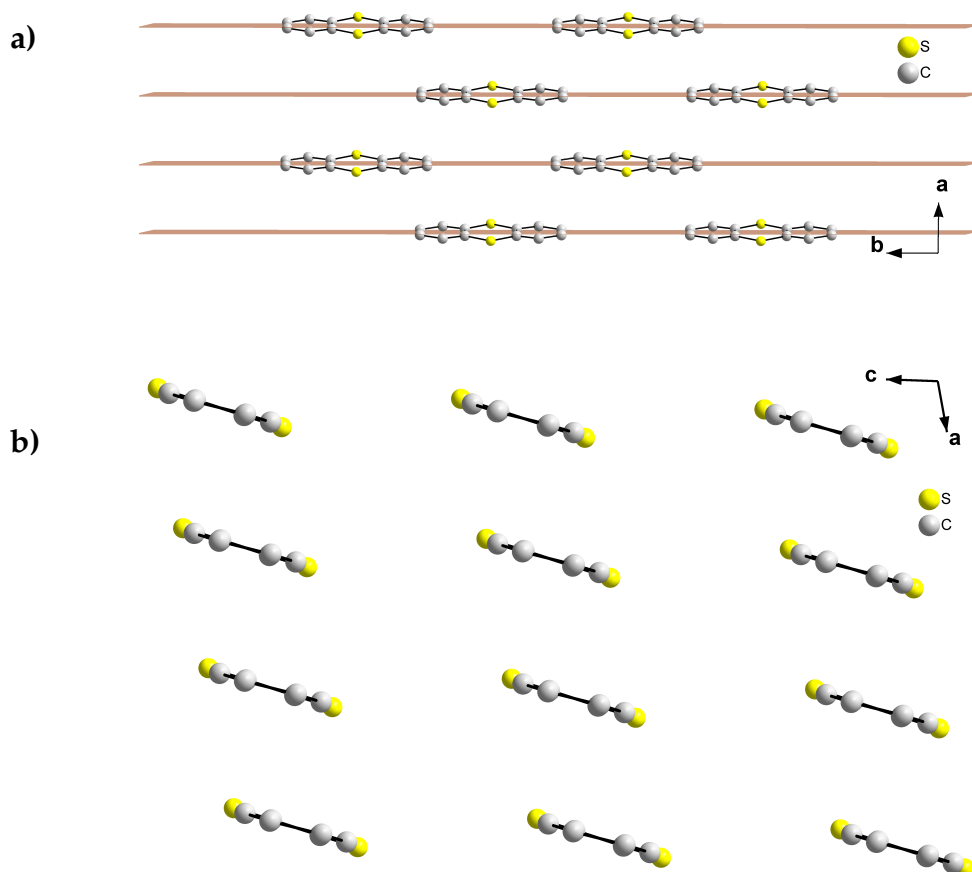


Abb. 2.34: Die Anordnung der  $(\text{TA})^{\cdot+}$ -Kationen in den Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ - (Abb. **a**) und  $b$ -Achse (Abb. **b**). Die Radikalkationen sind in Ebenen (rot) angeordnet.



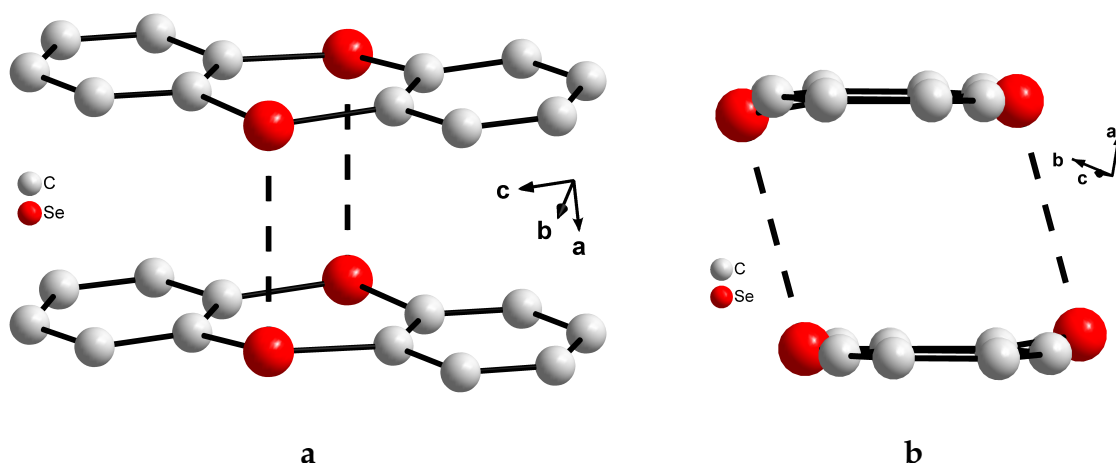


Abb. 2.35: Dimer-Bildung der  $(\text{SeA})^{\bullet+}$ -Kationen in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Überraschenderweise liegen die  $(\text{TA})^{\bullet+}$ -Radikalkationen in den  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$ -Verbindungen isoliert vor. Isolierte Radikalkationen von Chalkogenanthrenen sind bisher nicht in der Literatur bekannt, da diese normalerweise entweder zur Bildung von Dimeren, wie es bei den  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$ -Verbindungen (Abb. 2.35) der Fall ist, oder aber von Trimeren (Kapitel 1, S. 11) neigen. Die isolierten Radikalkationen liegen in Ebenen vor, wobei jede Ebene um eine halbe Elementarzelle zur darunter oder darüber liegenden Ebene in  $b$ -Richtung verschoben ist. Innerhalb einer Ebene liegen alle Radikalkationen des Thianthrens ohne Ausnahme in dieser Ebene (Abb. 2.34a). Der Abstand zweier Ebenen beträgt  $3.81 \text{ \AA}$  und entspricht der Hälfte der kristallographischen  $a$ -Achse. Abbildung 2.34b zeigt, dass die TA-Radikalkationen planar sind und dass die Schwefel-Atome des Thianthrens nicht aus der Molekülebene ragen. In der kristallographischen  $c$ -Richtung werden die Radikalkationen durch die Anionen getrennt, sodass weder innerhalb der Ebenen noch zwischen den Ebenen ein Kontakt unter den Radikalkationen besteht (Abb. 2.36a). Diese Kontakte wären wünschenswert für den Aufbau eines ein- bzw. zweidimensionalen Leiters. Die gefundene Anordnung kann lediglich einen halbleitenden Zustand erzeugen.

Im Gegensatz dazu bilden die  $\text{SeA}^{\cdot+}$ -Radikalkationen in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  Dimere über die Selen-Atome aus (Abb. 2.35a). Der Se–Se-Abstand zwischen den Radikalkationen beträgt in beiden Verbindungen 3.20 Å und ist somit deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien, die für zwei Selen-Atome 3.80 Å beträgt. Die Radikalkationen des Selenanthrens sind in *b*-Richtung gegeneinander verschoben, sodass der Se–Se-Abstand im Vergleich zu kongruent übereinander liegenden Radikalkationen etwas größer ist. Zudem tritt jeweils ein Selen-Atom aus der Ebene und nähert sich dem Selen-Atom des anderen Radikalkations an (Abb. 2.35b). Ein Blick auf die Elementarzellen der Verbindungen zeigt, dass in  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  jedes Radikalkation von acht Anionen umgeben wird (Abb. 2.36a). Innerhalb einer Ebene wird jedes Radikalkation durch insgesamt vier Anionen vom benachbarten Radikalkation getrennt. Zwei weitere Anionen liegen jeweils ober- und unterhalb - genau in der Lücke, die durch vier Radikalkationen gebildet wird - und trennen die Radikalkationen von denen der darüber- bzw. darunterliegenden Ebene. In der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  werden die Dimere durch vier Anionen voneinander getrennt (Abb. 2.36b). Zwei weitere Anionen befinden sich entlang der kristallographischen *c*-Achse davor bzw. dahinter, sodass jedes Dimere insgesamt von zwölf Anionen umgeben wird.

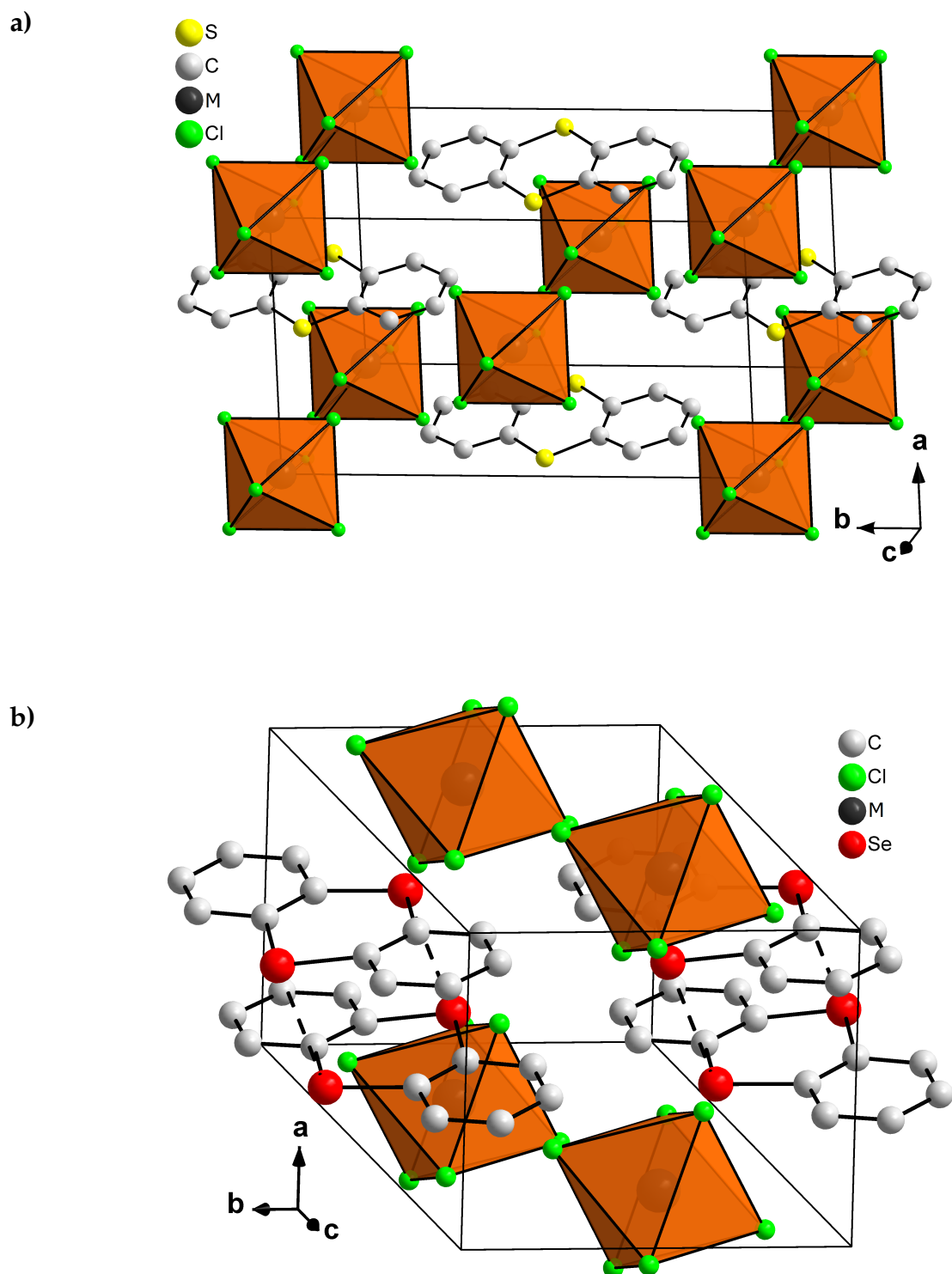


Abb. 2.36: Elementarzellenvergleich der Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (Abb. a) und  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (Abb. b) (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder.

Die Trennung der Kationen durch die Anionen zeigen die Darstellungen in den Abbildung 2.37 und 2.38.

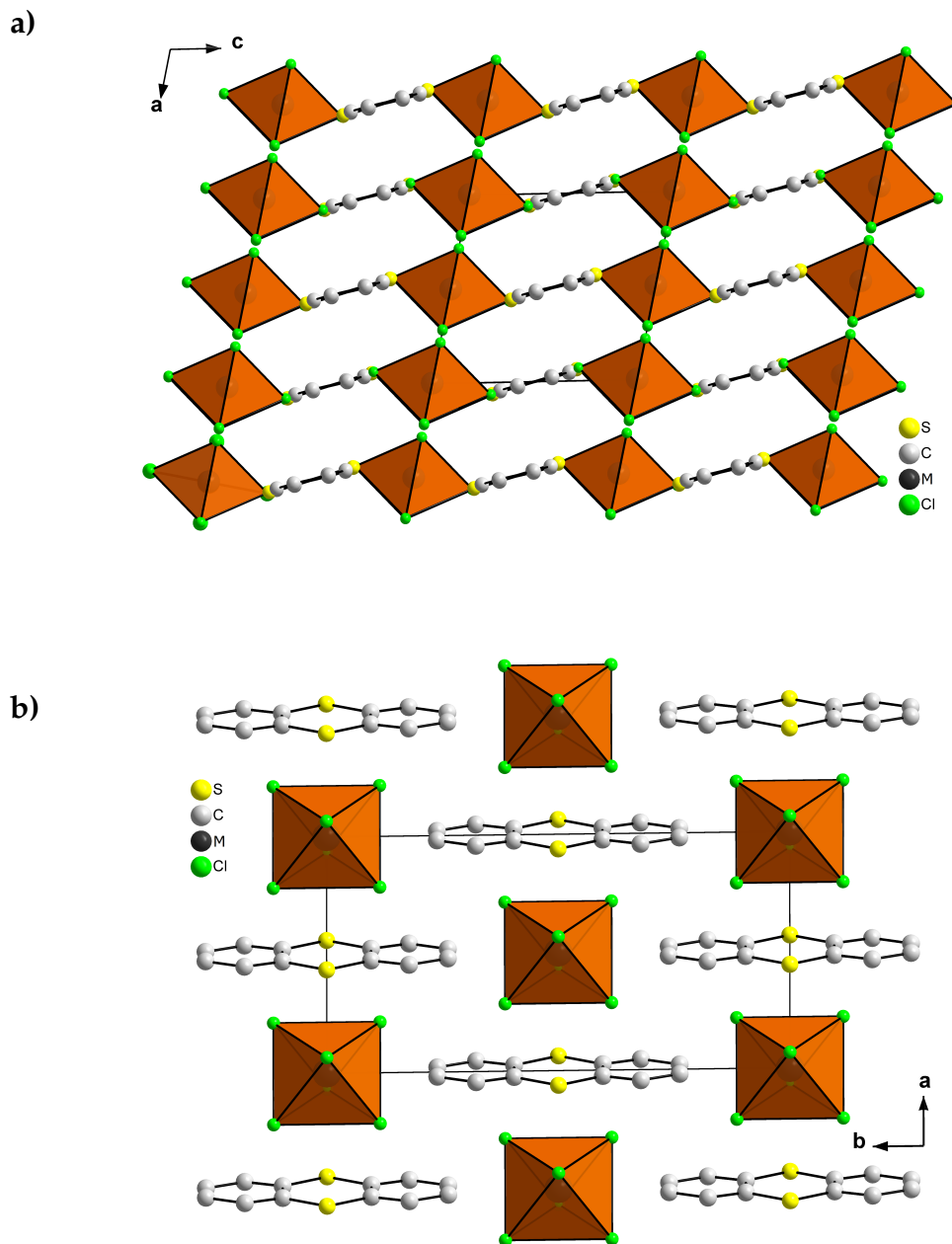


Abb. 2.37: Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Strukturen von  $(TA)[MCl_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - (Abb. a) und  $c$ -Achse (Abb. b) und vereinfachter Darstellung der  $[MCl_6]^-$ -Anionen als Oktaeder.

Die Blickrichtung der Abbildung 2.37a ist entlang der kristallographischen  $b$ -Achse und entspricht den Ebenen, die durch die planaren Radikalkationen gelegt werden können. Anders als es die Darstellung suggeriert, liegen die Radikalkationen nicht bündig übereinander, sondern sind abwechselnd um  $7.29 \text{ \AA}$  in  $b$ -Richtung verschoben, was der Hälfte der kristallographischen  $b$ -Achse entspricht (Abb. 2.37b). Die Kationen werden sowohl in  $a$ - als auch  $b$ -Richtung von jeweils zwei Anionen getrennt. Die beiden Darstellungen belegen sehr gut, warum die Kristalle von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  nur in einer minder guten Qualität erhalten werden konnten. Aufgrund fehlender Wechselwirkungen zwischen den Radikalkationen innerhalb der Schichtstruktur sind Stapelfehler nicht auszuschließen. Bei der Anordnung von Kationen und Anionen gemäß Abb. 2.37a genügt es, wenn die Kationen in  $a$ -Richtung um eine halbe Elementarzellenlänge verschoben sind. Durch diese Verschiebung entstehen zwei Domänen im Kristall, die zur Überlagerung der reziproken Gitter führt. Die  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$ -Kristalle bestanden häufig aus mehreren Domänen (Vermehrung), sodass sich die Kristallstrukturlösung als schwierig gestaltete und nur schlechte Gütefaktoren in der Verfeinerung erzielt werden konnten (Tab. 6.146). Die  $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ -Struktur konnte relativ gut gelöst und verfeinert werden, da diese Kristalle nicht allzu sehr verzwillingt waren. Letztendlich konnten  $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$  und  $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$  in ausreichender Kristallqualität erhalten werden, nicht aber die entsprechenden Bromidometallate. Die bestimmten Zellparameter deuten aber darauf hin, dass  $(\text{TA})[\text{MBr}_6]$  entstanden sind und deren Strukturen isotyp zu denen der Metallpentachloride sind.

Aufgrund der unterschiedlichen Kristallsysteme und der Anordnung der Kationen und Anionen in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  sind diese Kristalle nicht von einer Vermehrung betroffen, sodass Beugungs-Datensätze in einer guten Qualität erhalten werden konnten. Das zeigt sich vor allem an den deutlich besseren Gütefaktoren. Eine Betrachtung der erweiterten Elementarzelle aus zwei verschiedenen Blickrichtungen (Abb. 2.38) zeigt deutlich den Unterschied zwischen den TA und SeA enthaltenden Strukturen.

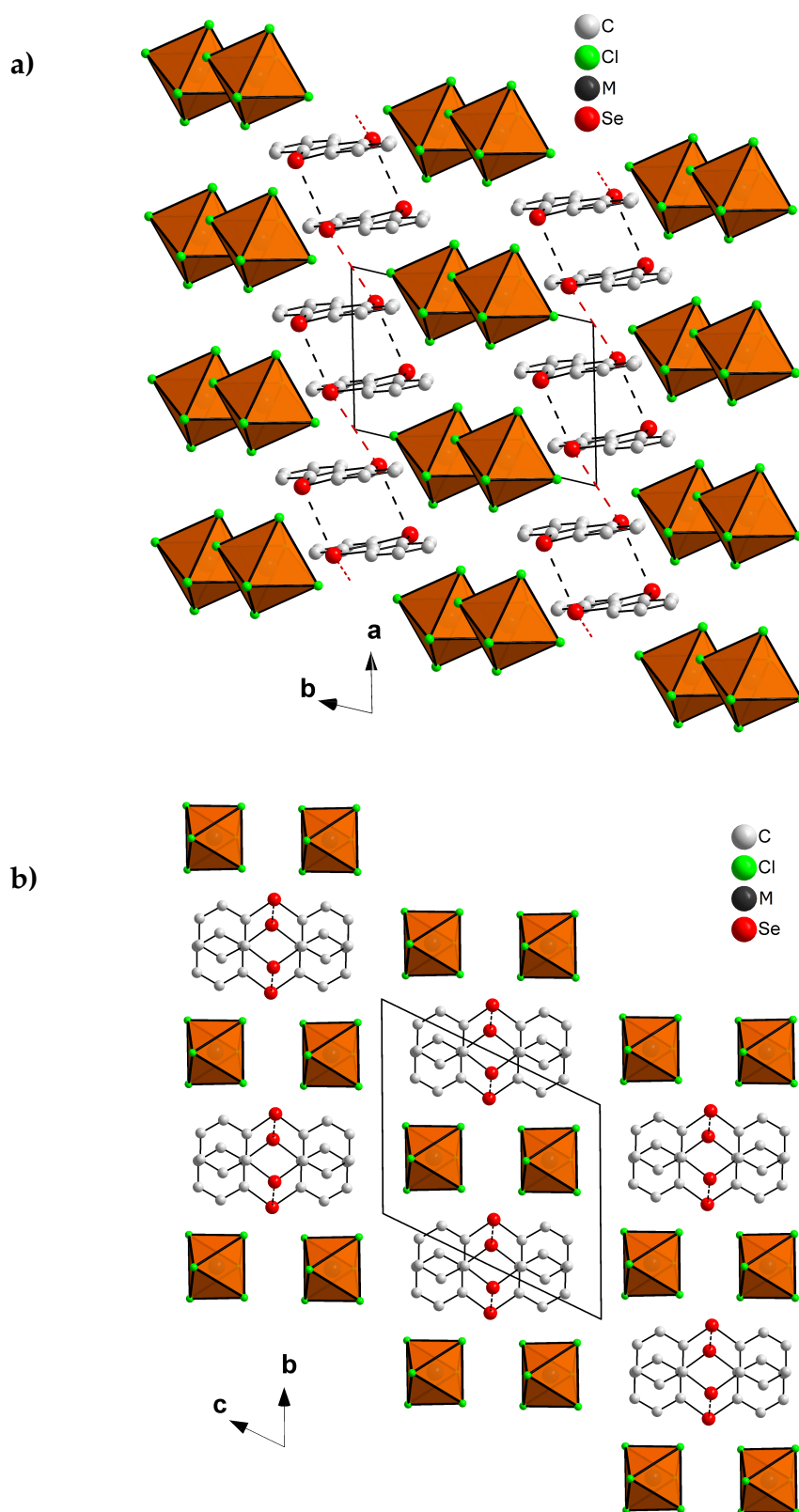


Abb. 2.38: Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ - (Abb. a) und  $a$ -Achse (Abb. b) und vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder.

Die Besonderheit dieses Strukturtyps ist das Auftreten weiterer Dimere über- bzw. unterhalb eines Dimeres. Der Se–Se-Abstand zwischen zwei Dimeren beträgt 3.85 Å und liegt somit geringfügig über der Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Selen-Atome. Somit herrscht zwischen den Dimeren noch eine leichte Wechselwirkung vor. Die Dimere sind etwas gegeneinander verschoben, sodass ein Strang entsteht, der in *a*-Richtung verläuft (Abb. 2.38b). Die Stränge werden durch die Anionen getrennt, insgesamt umgeben zwölf Anionen ein Dimer. Ebenfalls besteht in dieser Struktur kein Kontakt zwischen Radikalkationen aus unterschiedlichen Strängen. Aufgrund der Dimeren-Bildung kann bei diesen Verbindungen von Halbleiterverhalten ausgegangen werden.

Die H ··· Cl-Wechselwirkungen sollen als letzter Vergleich zwischen den Strukturtypen (TA)[MCl<sub>6</sub>] und (SeA)[MCl<sub>6</sub>] (Abb. 2.39 und 2.40) dienen. Abstände zwischen Wasserstoff- und Chlor-Atomen, die kleiner sind als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind in den Abb. 2.39a und 2.40a dargestellt.

Das in Abbildung 2.39a dargestellte Anion ist identisch mit einem der zwei mittleren Anionen aus Abbildung 2.37b - in dieser Darstellung liegen die Anionen deckungsgleich hintereinander. Dieses Anion trennt nicht nur die Radikalkationen innerhalb einer Ebene, sondern liegt auch zwischen den Ebenen. Der H3 ··· Cl1-Abstand ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien der Wasserstoff- und Chlor-Atome, sodass deren Wechselwirkung sehr stark ist. Durch eine Erweiterung des maximal möglichen Abstands der H ··· Cl-Wechselwirkungen erscheinen die Radikalkationen der Ebenen darüber und darunter. Diese Wechselwirkungen sind zwar deutlich schwächer, aber immernoch vorhanden. Die Darstellung aus Abbildung 2.39b ist die vereinfachte Version der Darstellung aus Abbildung 2.37b mit einer leichten Drehung der *b*-Achse, sodass die dahinter liegenden Radikalkationen zu sehen sind. Das Anion liegt somit genau in den durch die Ebenen generierten Lücken.

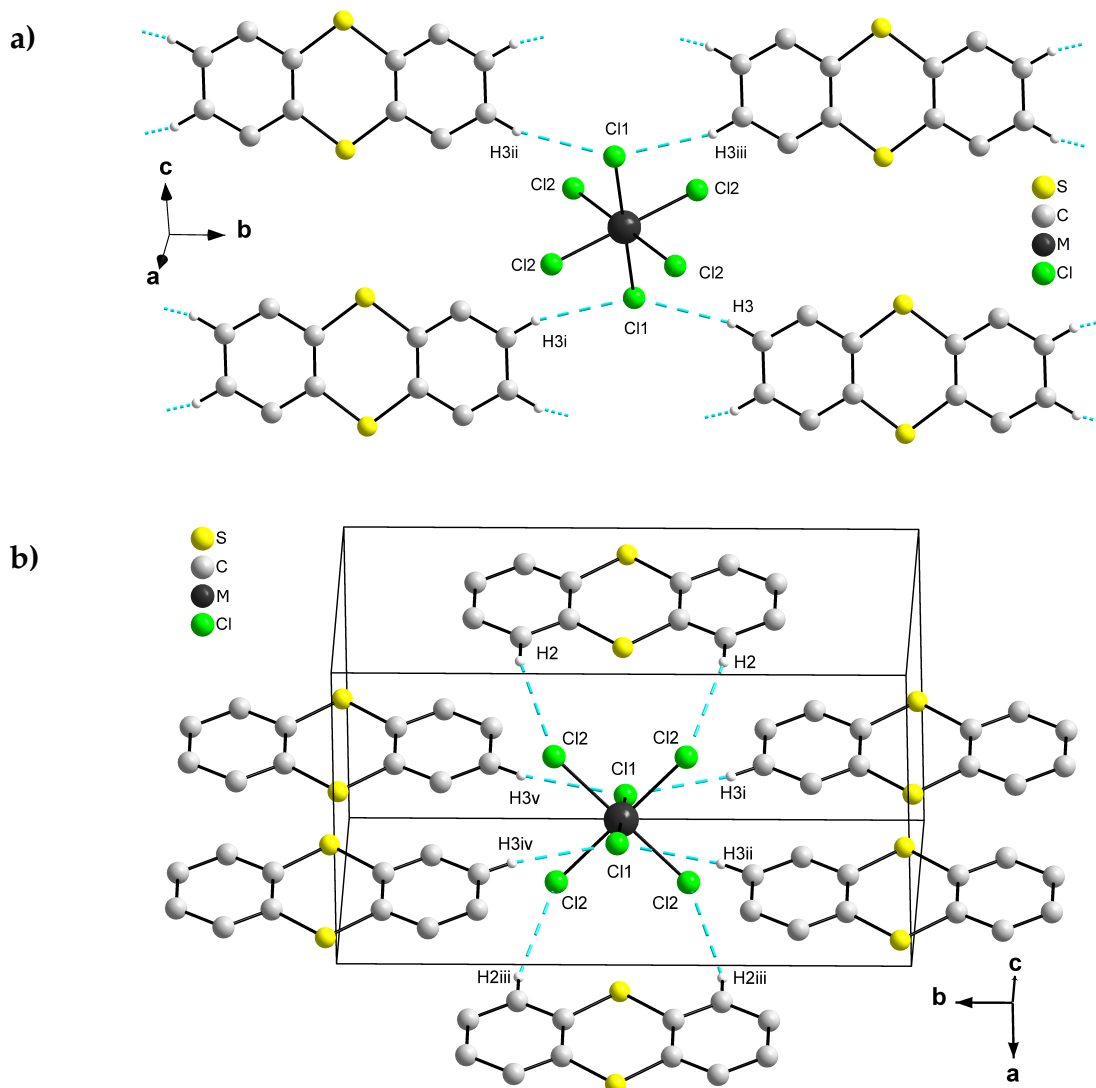


Abb. 2.39: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), wobei die Abstände in Abb. **a** kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Chlor-Atoms sind ( $2.85 \text{ \AA}$ ) und in Abb. **b** von  $2.85 \text{ \AA}$  bis  $2.99 \text{ \AA}$ .

Tabelle 2.18: Längen der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.39 in den Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) in  $\text{\AA}$ .

$\text{H} \cdots \text{Cl}$	$(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$	$(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$
$\text{H2} \cdots \text{Cl2}$	2.88	2.89
$\text{H3} \cdots \text{Cl1}$	2.73	2.75



Jedes Dimer in  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  wird von den Anionen umgeben, sodass die Dimeren in *b*-Richtung voneinander abgeschirmt werden (Abb. 2.40a). Der einzige Kontakt zu anderen Radikationen-Paaren besteht innerhalb der Stapel aus Dimere in *a*-Richtung (Abb. 2.40b).

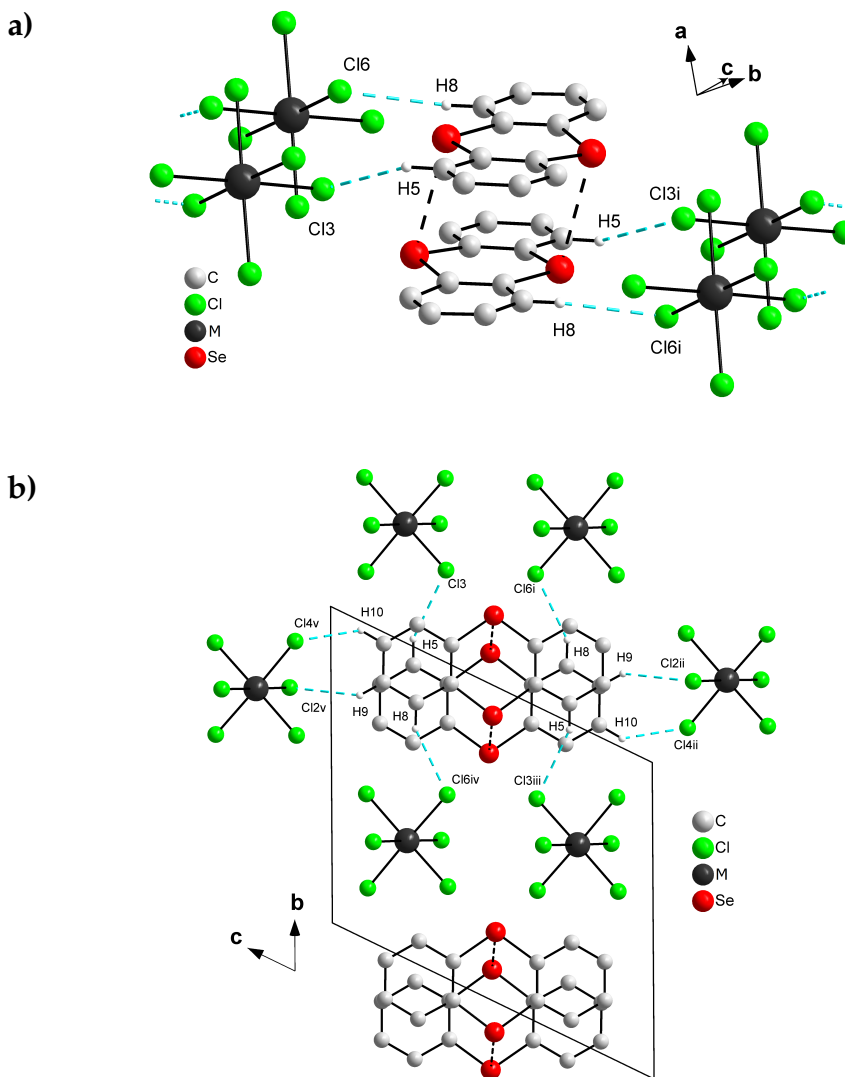


Abb. 2.40: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), wobei in Abb. **a** die Abstände kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Chlor-Atoms sind ( $2.85 \text{ \AA}$ ) und in Abb. **b** von  $2.85 \text{ \AA}$  bis  $2.99 \text{ \AA}$ .

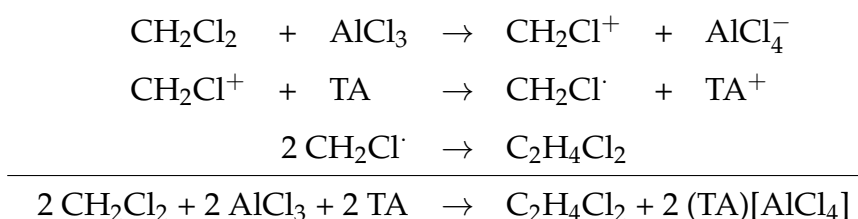
Tabelle 2.19: Längen der H...Cl-Kontakte gemäß Abbildung 2.40 in den Strukturen von  $(\text{SeA})_2[\text{MCl}_6]_2$  (mit M = Nb, Ta) in Å.

H...Cl	$(\text{SeA})_2[\text{NbCl}_6]_2$	$(\text{SeA})_2[\text{TaCl}_6]_2$
H5...Cl3	2.79	2.80
H8...Cl6	2.79	2.78
H9...Cl2	2.90	2.92
H10...Cl4	2.93	2.97

### 2.3.4 Diskussion der Bildung der Radikalionensalze $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$

Thianthren und Selenanthren reagieren mit Metallpentachloriden in Dichlormethan in geringer Ausbeute zu Radikalkationen, die als Hexachloridometallate anfallen und deren Struktur deutliche Unterschiede zeigen. Während in den Verbindungen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit M = Nb, Ta) isolierte Radikalkationen vorliegen, bilden die Radikalkationen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit M = Nb, Ta) Dimere aus. Die Thianthrenyl-Radikationen sind in Ebenen angeordnet, wobei jede Ebene um eine halbe Elementarzellenlänge in *b*-Richtung zur darunter- bzw. darüberliegenden Ebene verschoben ist. Dahingegen sind die Ionenpaare beim SeA in Strängen angeordnet. Der Abstand zwischen den Dimeren, bezogen auf den kürzesten Se–Se-Abstand, liegt deutlich über der Summe der Van-der-Waals-Radien der Selen-Atome. Obwohl von allen Verbindungen keine Leitfähigkeit gemessen wurde, da die Ausbeuten zu gering ausfielen, wird davon ausgegangen, dass die Verbindungen halbleitend sind. Die Annahme beruht auf der Anordnung der Radikalkationen in den Kristallen. Zwar haben die Verbindungen des Thianthrens freie Elektronen, die als Leitungselektronen fungieren können, der Abstand zu den benachbarten Radikalkationen dürfte für elektrische Leitfähigkeit aber zu groß sein. Im Gegensatz dazu stehen die Verbindungen des Selenanthrens, die, da die Elektronen innerhalb der Dimere gepaart vorliegen, keine freien Elektronen aufweisen.

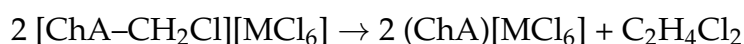
Unabhängig davon, dass die Verbindungen vermutlich Halbleiter sind, sind die Ergebnisse der Synthesen in Dichlormethan aus einer anderen Sichtweise interessant. Zum einen sind isolierte Radikalkationen, wie sie in den (TA)[MCl<sub>6</sub>]-Verbindungen (mit M = Nb, Ta) vorliegen, ein Novum. Bis heute gibt es in der Literatur kein Beispiel dieser Art. Bekannt sind hingegen ChA-Radikalkationen<sup>[63–65]</sup>, die in diskreten Dimeren (Abb. 1.9) oder Trimeren vorliegen, wobei es zwei unterschiedliche Arten von Trimeren gibt. Diese sind entweder kongruent gestapelt (Abb. 1.11) oder das mittlere ChA ist um 90° zu den äußeren verdreht (Abb. 1.10). Zum anderen spielt die Isolierung des [ChA–CH<sub>2</sub>Cl]<sup>+</sup>-Kations in den Strukturen von [ChA–CH<sub>2</sub>Cl][MCl<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) eine entscheidende Rolle bei der Aufklärung einer 1994 veröffentlichten Synthese. In diesem Jahr stellten H. BOCK et al. aus Thianthren und Aluminiumtrichlorid in Dichlormethan einen violettfarbenen Feststoff der Zusammensetzung (TA)[AlCl<sub>4</sub>] her<sup>[64]</sup>. Bereits damals war das Ein-Elektronen-Oxidationssystem AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bekannt. Das Potential dieses Systems beträgt 1.1 V<sup>[75]</sup> (E vs. SCE) und ist größer als das Potential für die Oxidation zum einwertigen Kation des Thianthrens (0.91 V), aber kleiner als das Potential für die Oxidation des Thianthrens zum zweiwertigen Kation (E = 1.26 V vs. SCE). Somit kann das System AlCl<sub>3</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> selektiv TA zum einwertigen Kation oxidieren. Als möglicher Mechanismus dieser Reaktion wurde vorgeschlagen, dass AlCl<sub>3</sub> ein Chlorid-Ion vom CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> abstrahiert. Das übrig bleibende CH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Kation oxidiert TA zum (TA)<sup>+</sup> und wird selbst zum CH<sub>2</sub>Cl<sup>·</sup>-Radikal reduziert. Das entstandene Radikal dimerisiert anschließend zu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, so dass AlCl<sub>4</sub><sup>–</sup>-Anionen und (TA)<sup>+</sup>-Radikalkationen resultieren. Die Reaktionsgleichung für diese Redoxreaktion sieht wie folgt aus:



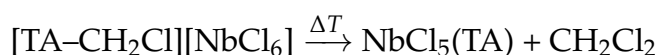
1,2-Dichlorethan (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) wurde zwar laut Literatur gaschromatographisch nachgewiesen<sup>[76]</sup>, aber ob die Reaktion wirklich über den oben beschriebenen Mechanismus verläuft, blieb ungeklärt. Die in dieser Arbeit in Kapitel 2.2 vorgestellten Ergebnisse beweisen diesen Mechanismus. Hier ist während der Reaktion ein CH<sub>2</sub>Cl<sup>+</sup>-Kation

entstanden, welches vom Chalkogenanthren abgefangen wurde. Dadurch wurde ein  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kation gebildet, das zu den Verbindungen  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ) führte. Dies zeigt eindeutig, dass der von H. BOCK et al. angenommene Reaktionsverlauf korrekt ist, da neben den  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$ -Verbindungen auch Radikalkationen der Chalkogenanthrene der Zusammensetzung  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) entstanden sind. Anhand der Ausbeuten wird ersichtlich, dass die Bildung der ionischen Verbindungen im System  $\text{ChA}/\text{MCl}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , im Gegensatz zu den radikalischen, stark bevorzugt ist. Einen identischen Reaktionsverlauf konnte auch bei den Systemen  $\text{ChA}/\text{MBr}_6/\text{CH}_2\text{Br}_2$  und  $\text{ChA}/\text{MCl}_6/\text{CHCl}_3$  festgestellt werden. Dort wurde gleichermaßen vom Lösungsmittel ein Bromid- bzw. Chlorid-Ion durch die Metallpentahalogenide abstrahiert, sodass ein  $\text{CH}_2\text{Br}^+$ - bzw.  $\text{CHCl}_2^+$ -Kation gebildet wurde. Ehe diese Kationen das jeweilige Chalkogenanthren oxidieren konnten, wurden sie vom ChA unter Bildung einer kovalenten S-C-Bindung abgefangen und bildeten ionische Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{MBr}_6]$  und  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ .

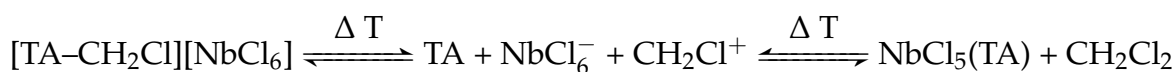
Weiterführende Versuche sollten klären, ob die Chalkogenanthrene vom  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Kation oxidiert, oder ob die  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$ -Verbindungen durch eine homolytische Ch-C-Bindungsspaltung aus  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  hervorgehen, gemäß der Reaktionsgleichung:



Bei einer homolytischen Ch-C-Bindungsspaltung sollte es möglich sein, eine höhere Ausbeute an radikalischen Verbindungen durch Verwendung von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  als Edukt zu erhalten. Daher wurde versucht,  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{MCl}_6]$  durch Erhitzen in  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  zu überführen. Dies wurde in unterschiedlichen Ansätzen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Zuerst wurden die Ansätze mehrere Tage bei  $50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$  erhitzt, ehe sie einem Temperaturgradienten von Reaktionstemperatur  $\rightarrow$  Raumtemperatur ausgesetzt wurden. Nach einiger Zeit wurden schwarze Kristalle, im Falle des  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ , an der kalten Stelle der Ampulle gebildet. Die Kristalle wurden röntgenographisch vermessen und als  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$  bestimmt. Diese Struktur war bereits aus den Gasphasenreaktionen bekannt (Kapitel 2.1). Die Reaktionsgleichung lautet demnach:



$[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  wird demzufolge in  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$  und Dichlormethan zerlegt. Die Reaktion ist zudem reversibel. Um dies nachzuweisen, wurde in einem neuen Ansatz  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$ , welches zuvor in einer Gasphasenreaktion hergestellt wurde, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und bei  $50^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Nach etwa sechs Stunden wurde  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  erhalten. Zudem konnten ebenfalls kleine Mengen an  $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$  gewonnen werden. Der Verlauf dieser beiden Reaktionen führt zu dem Schluss, dass es zu einer heterolytischen ( $\text{TA} + \text{CH}_2\text{Cl}^+$ ) und nicht zu einer homolytischen ( $\text{TA}^{\cdot+} + \text{CH}_2\text{Cl}^{\cdot-}$ ) S-C-Bindungsspaltung kommt. Ansonsten würde beim Erhitzen von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  auch  $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$  entstehen und nicht nur  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$ . Diese Versuchsreihe wurde zudem mit anderen Verbindungen durchgeführt. Alle ergaben das selbe Ergebnis.



Anhand eines weiteren Versuches sollte die Reaktivität von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  geklärt werden. Der Grundgedanke war eine elektrophile Substitution des Kations an einer aromatischen Verbindung, wie beispielsweise Toluol ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $\text{Ph}-\text{CH}_3$ ) oder Anisol ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{Ph}-\text{OCH}_3$ ). Um dies zu klären, wurde  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  mit einem Überschuss an Toluol bzw. Anisol in einer dickwandigen Ampulle bei Temperaturen zwischen  $50^\circ\text{C}$  -  $100^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht. Der Ansatz mit Toluol ergab selbst nach mehreren Wochen kein Ergebnis, sodass hier davon ausgegangen werden muss, dass die Reaktivität zu gering ist. Bei der Reaktion mit Anisol gab es jedoch ein Ergebnis. Dort wurden nach mehreren Tagen hellrote Kristalle gebildet. Die Strukturbestimmung ergab diskrete, zweikernige Komplexe der Summenformel  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . Erstaunlicherweise enthält dieser Komplex kein TA. Die ursprüngliche Verbindung hat sich demnach vollständig zersetzt und ein neues Produkt gebildet (Abb. 2.41). Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.166 bis 6.170 zu entnehmen.

Die Struktur besteht insgesamt aus zwei Niob-, vier Chlor-Atomen und sechs Phenolat-Liganden ( $\text{OC}_6\text{H}_5$ ), die aus Anisol gebildet wurden. Jedes Niob-Atom hat vier terminale Liganden, zwei Chlor-Atome und zwei Phenolat-Moleküle. Verbunden werden die Niob-Atome über zwei Phenolat-Moleküle, wobei das O-Atom verbrückend wirkt. Somit ist jedes Niob-Atom oktaedrisch umgeben und beide Oktaeder teilen sich eine Kante. In der Mitte zwischen den Niob-Atomen liegt ein Inversionszentrum, der Nb–Nb-Abstand beträgt 3.49 Å, die Nb–Cl- 2.36 Å - 2.39 Å, die Nb–O<sub>term.</sub>-Abstände 1.83 Å bzw. 1.84 Å und die Nb–O<sub>verbr.</sub> 2.10 Å bzw. 2.13 Å. Anhand der Summenformel wird für die Niob-Atome eine Oxidationsstufe von +V angenommen. Eine mögliche Gleichung für diese Reaktion ist daher:

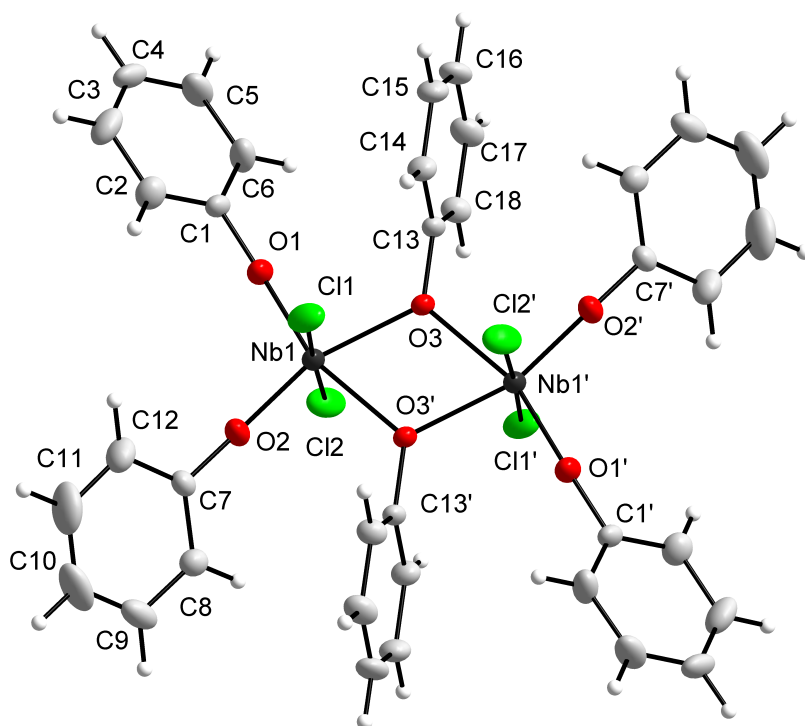
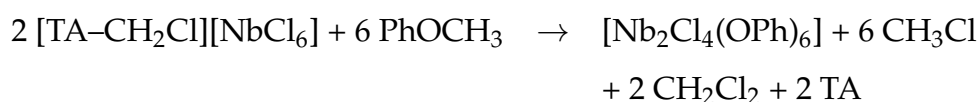


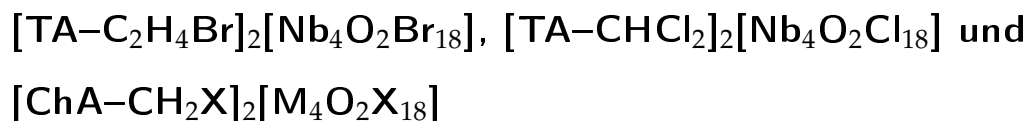
Abb. 2.41: Struktur des Komplexes  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . Die thermischen Schwingungselipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert.

Ob dies zutrifft, wurde mit der NMR-Spektroskopie überprüft, konnte aber letztendlich nicht bestätigt werden. Die NMR-Spektren zeigten nicht, dass tatsächlich  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entstanden ist. Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von reinem Anisol ist nahezu identisch mit dem der flüssigen Reaktionslösung. Zwar sind im  $^1\text{H}$ -Spektrum der Reaktionslösung einige Signale vorhanden, die zu  $\text{CH}_3\text{Cl}$  bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  passen könnten - welche im Spektrum des reinen Anisols nicht vorkommen - aber diese sind nicht aussagekräftig und könnten auch von kleinsten Verunreinigungen stammen. Im NMR-Spektrum weist zudem kein Signal darauf hin, dass am aromatischen Ring des Anisols eine Substitution eingetreten wäre. Wird angenommen, dass ein Signal tatsächlich von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  stammt, so würde auch diese Reaktion über eine heterolytische Bindungsspaltung verlaufen. Da auch kein Signal auf 1,2-Dichlorethan hinweist, welches bei der homolytischen Bindungsspaltung entstehen würde, ist die Vermutung der heterolytischen Bindungsspaltung naheliegend.

Letztendlich ist festzustellen, dass es bisher nicht gelungen ist, größere Mengen der Radikalionensalz  $(\text{ChA})[\text{MX}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) herzustellen, um weiterführende magnetische bzw. Leitfähigkeitsmessungen durchzuführen. Obwohl die Versuche zur Reaktivität von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  kein eindeutiges Ergebnis ergaben, führten sie dennoch zu Erkenntnissen über das Reaktionsverhalten dieser Verbindung.

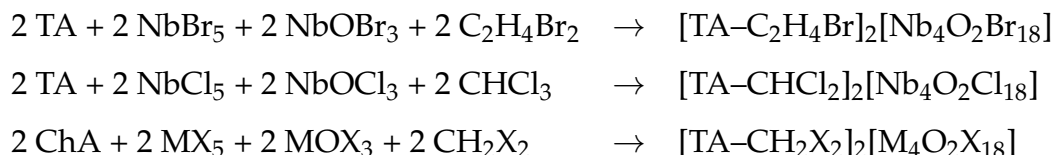
## 2.4 Weitere Chalkogenanthren-Verbindungen

### 2.4.1 Synthese der Halogenidooxidometallate



Bereits in den Kapiteln 2.2.1 und 2.2.4 wurde erwähnt, dass bei den Reaktionen der Chalkogenanthrene mit Metallpentahalogeniden auch Nebenprodukte entstehen. Insgesamt wurden sechs Reaktionsprodukte gefunden, deren Zusammensetzung als  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ ,  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  und  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) bestimmt werden konnte. Die allgemeine Synthese dieser Verbindungen entspricht denen aus Kapitel 2.2.1 und 2.2.4. Die Edukte ChA und  $\text{MX}_5$  wurden in einem Verhältnis 1:1 eingesetzt und anschließend mit 0.25 mL des Lösungsmittels ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  bzw.  $\text{CHCl}_3$ ) versetzt. Reaktionsdauer und -temperatur waren identisch mit denen aus den ionischen Chalkogenanthren-Verbindungen. Visuell sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht von den ionischen Verbindungen zu unterscheiden. Sowohl  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  als auch  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  bilden beispielsweise rote Kristalle. Gleiches gilt auch für die anderen sauerstoffhaltigen Nebenprodukte, welche dieselbe Farbe haben wie die Hauptprodukte aus den entsprechenden Reaktionen. Ganz offensichtlich wurde unbeabsichtigt Sauerstoff in die Reaktionsansätze eingetragen. Die Herkunft des Sauerstoffs konnte durch erneute mehrfache Aufreinigung der Metallpentahalogenide ausgemacht werden. Diese enthielten geringe Mengen an Metalloxidtrihalogeniden ( $\text{MOX}_3$  mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), die offensichtlich für die Entstehung der Nebenprodukte verantwortlich waren.

Die allgemeinen Reaktionsgleichungen für die Bildung dieser Substanzen lauten:



Um zu beweisen, dass  $\text{MOX}_3$  der Grund für die Nebenprodukte war, wurde exemplarisch eine Reaktion aus TA,  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{NbOCl}_3$  im Verhältnis 1:1:1 mit Zugabe von 0.25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt. Eine Übersicht der genauen Mengenangaben der Edukte ist der Tabelle 2.20 zu entnehmen. Wie erwartet wurde unter diesen Bedingungen  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  als Hauptprodukt erhalten. Die  $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]^-$ -Anionen wur-



den ausschließlich in den solvothermalen Ansätzen gefunden. Bei den Gasphasenreaktionen ohne Lösungsmittel aus Kapitel 2.1 wurden nur die Produkte  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) beobachtet.

Tabelle 2.20: Angaben zur Ansatzgröße der Synthese  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  aus Thianthren und Niobpentachlorid / -oxidchlorid in Dichlormethan. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

m (TA)	m ( $\text{NbCl}_5$ )	m ( $\text{NbOCl}_3$ )	n	V ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	n
0.04 g	0.050 g	0.039 g	0.185 mmol	0.25 mL	3.914 mmol

### 2.4.2 Strukturanalyse von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ ,

#### $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$

Bis auf  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , welches in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  vorliegt, kristallisieren die beiden Halogenidooxidometallate mit der Zusammensetzung  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  und  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  in der monoklinen Raumgruppe  $P\frac{2_1}{c}$ . Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.171 bis 6.200 zu entnehmen.

Als Kation liegt wiederum ein am Chalkogen-Atom alkyliertes Chalkogenanthrenyl-Kation vor. Neben den bereits bekannten Lösungsmitteln Dichlormethan, Dibrommethan und Chloroform wurde ebenfalls Dibrommethan ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ) für eine Reaktion verwendet. Auch bei diesem Lösungsmittel ist das Metallpentabromid in der Lage, ein Bromid-Ion zu abstrahieren, sodass ein  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$ -Kation entsteht, welches an das Chalkogenanthren gebunden wird. Die Kationen der sauerstoffhaltigen Chalkogenanthren-Verbindungen sind somit  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$  (Abb. 2.42a),  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]^+$  (Abb. 2.42c) und  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$  (Abb. 2.42e). Als Anion liegt jeweils  $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]^{2-}$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) vor (Abb. 2.42b, d und f). Durch die zweifach negative Ladung der Anionen werden in jeder Struktur zum Ausgleich zwei Kationen benötigt. Das  $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]^{2-}$ -Anion wird von insgesamt vier oktaedrischen Koordinationseinheiten gebildet. Jede dieser Einheiten stellt eine  $\text{MOX}_5$ -Einheit dar. Ein  $[\text{MO}_{1/2}\text{X}_5]$ - und  $[\text{MO}_{1/2}\text{X}_3\text{X}_{2/2}]$ -Oktaeder sind jeweils paarweise über das Sauerstoff-Atom eckenverknüpft und untereinander über zwei Chlor-Atome kantenverknüpft. Die Bildung des Anions lässt sich aus den Edukten  $\text{MX}_5$  und  $\text{MOX}_3$  verstehen.  $\text{MOX}_3$  abstrahiert vom Lösungsmittel, beispielsweise  $\text{CH}_2\text{X}_2$ , ein Halogenid-Ion und bildet ein  $[\text{MOX}_4]^-$ -Anion. Zwei  $[\text{MOX}_4]^-$ -Ionen vereinen sich zu einem  $[\text{M}_2\text{O}_2\text{X}_8]^{2-}$ -Anion mit der Gestalt eines kantenverknüpften Oktaederdoppels und zwei Chloridobrücken. Über die freien Elektronenpaare der zwei terminalen Oxidoliganden koordinieren dann zwei monomere  $\text{MX}_5$ -Moleküle zum  $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]^{2-}$ -Anion.

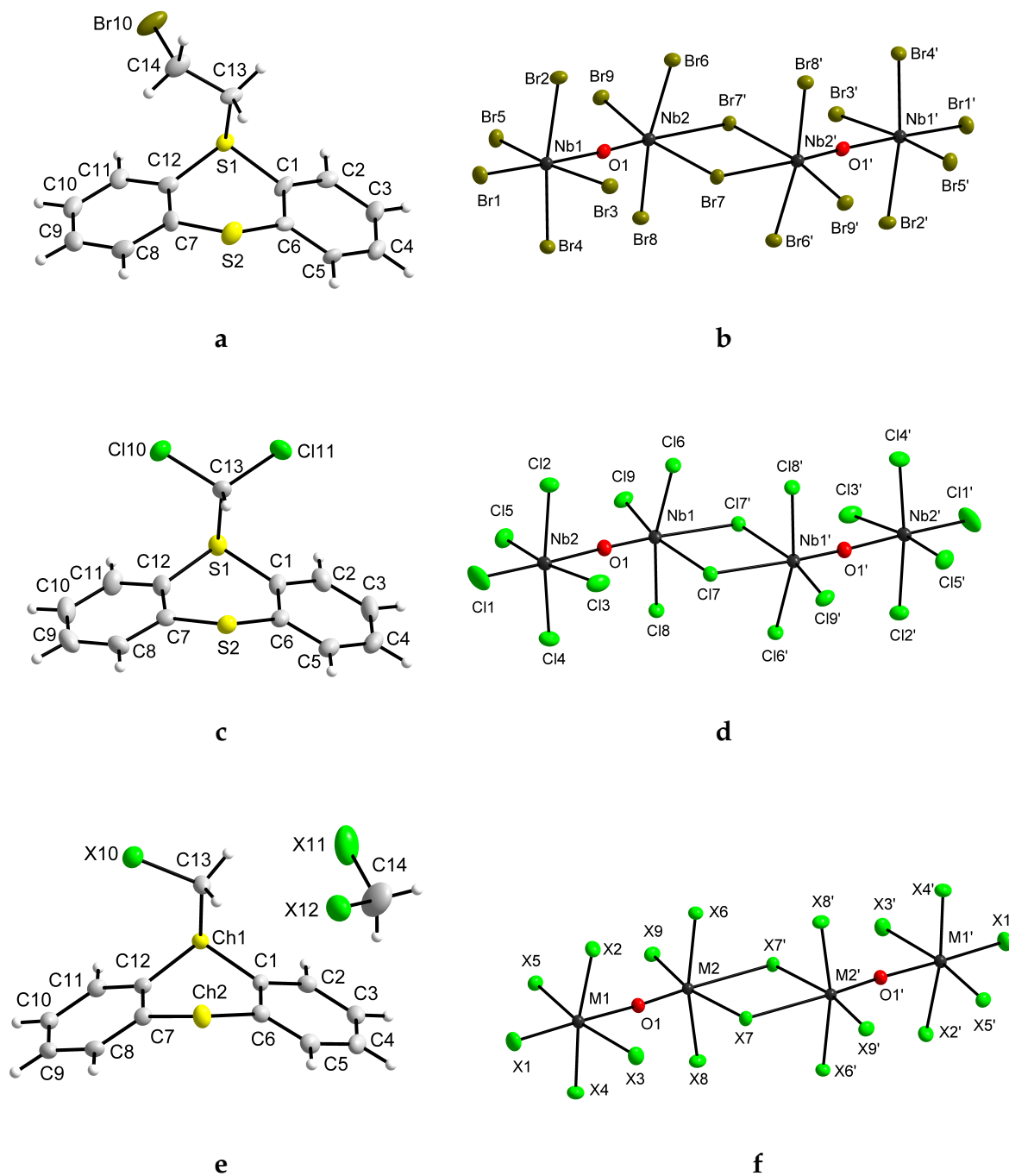


Abb. 2.42: Die Strukturen der Halogenidooxidometallate  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  (Abb. **a**, **b**),  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. **c**, **d**) und  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. **e**, **f**). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) sind analog aufgebaut.

Bei den Anionen wird nur zwischen den Chloriden und den Bromiden unterschieden, da die M–X-Bindungen in allen sechs Verbindungen nahezu identische Längen haben. Die M–Cl-Bindungen liegen zwischen 2.27 Å (M–Cl<sub>term.</sub>) und 2.75 Å (M–Cl<sub>verbr.</sub>), die M–Br-Bindungen zwischen 2.48 Å (M–Br<sub>term.</sub>) und 2.90 Å (M–Br<sub>verbr.</sub>). Die Bindung der verbrückenden Sauerstoff-Atome zu den Metall-Atomen ist stark asymmetrisch. Es gibt eine kurze Bindung von 1.74 Å zum inneren Atom M2 und einen längeren Abstand zum äußeren Atom M1 (2.15 Å). Dabei ist der kürzeste M–X-Abstand (M1–X1) immer gegenüber dem längsten M–O-Abstand (M1–O1) und der längste M–X-Abstand (M2–X7) gegenüber vom kürzesten M–O-Abstand (M2–O1).

Der Aufbau der Strukturen ist prinzipiell in allen Verbindungen gleich. Die Kationen werden von einem Chalkogenanthren, welches am Lösungsmittel-Fragment koordiniert, gebildet und die Anionen bestehen aus [M<sub>2</sub>OX<sub>9</sub>]<sup>–</sup>-Dimeren. Die Verbindungen der Zusammensetzung [ChA–CH<sub>2</sub>X]<sub>2</sub>[M<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>18</sub>] (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA) weisen zusätzlich ein in die Struktur eingebautes Lösungsmittel-Molekül auf. Die Ch1–C13-Abstände zwischen dem Chalkogenanthren und dem Lösungsmittel-Fragment liegen für Ch = S bei 1.82 Å und für Ch = Se bei 1.90 Å und sind im selben Bereich wie die der Verbindungen aus Kapitel 2.2. Die Faltungswinkel betragen in [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>] 140°, in [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] 142° und in [TA–CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] 134°. Die Faltungswinkel der drei SeA-Moleküle in den selenanthrenhaltigen Verbindungen betragen alle 133°.

### 2.4.3 Vergleich der Strukturen von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$

Die sechs sauerstoffhaltigen Chalkogenanthren-Verbindungen können in drei Gruppen unterteilt werden (Tab. 2.21), wobei die Strukturen innerhalb einer Gruppe isotyp zueinander sind. Die erste Gruppe wird von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  gebildet, die zweite von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  und die dritte von den vier isotypen Verbindungen  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ).

Tabelle 2.21: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ ,  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  und  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ).

Verbindung	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
$[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$	10.05	10.13	15.15	95.12	103.56	106.58
$[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$	11.23	15.49	18.39	90	124.94	90
$[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{\text{a}}$	15.99	11.04	17.77	90	116.98	90
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{\text{a}}$	16.02	11.05	17.93	90	116.75	90
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{\text{a}}$	16.07	11.06	18.09	90	117.19	90
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]^{\text{b}}$	16.46	11.57	18.53	90	118.18	90

<sup>a</sup> zusätzlich:  $\cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

<sup>b</sup> zusätzlich:  $\cdot 2 \text{CH}_2\text{Br}_2$

Die Unterteilung in Gruppen isotyper Strukturen erfolgt formal betrachtet nach der in der Synthese verwendeten Lösungsmittel, das maßgeblich an der Bildung des Kations beteiligt ist. Gruppe 1 wird von einer Verbindung gebildet, die aus der Synthese mit Dibromethan entstanden ist. Gleiches gilt für die Verbindungen aus Gruppe 2 und 3, bei denen Chloroform bzw. Dihalogenmethan bei der Synthese verwendet wurde. Im Folgenden werden die Unterschiede der Strukturen näher betrachtet, beginnend mit der Verbindung  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ .

Die Anordnung der  $[\text{TA-C}_2\text{H}_4\text{Br}]^+$ -Kationen ist ähnlich denen der Verbindungen aus Kapitel 2.2, sodass zwei Kationen Paare über die Phenyl-Ringe der TA-Moleküle bilden (Abb. 2.43). Die Phenyl-Ringe liegen nicht deckungsgleich übereinander, sondern sind in  $a$ -Richtung gegeneinander verschoben und der Abstand der Mittelpunkte der Phenyl-Ringe  $4.58 \text{ \AA}$  beträgt. Den kürzesten Abstand weisen die Atome C5 mit  $3.59 \text{ \AA}$  auf. Der C-C-Abstand zu anderen Kationen-Paaren beträgt mindestens  $4.23 \text{ \AA}$ , sodass durch den vergleichsweise großen Abstand zwischen den Kationen keine Wechselwirkung vorliegen.

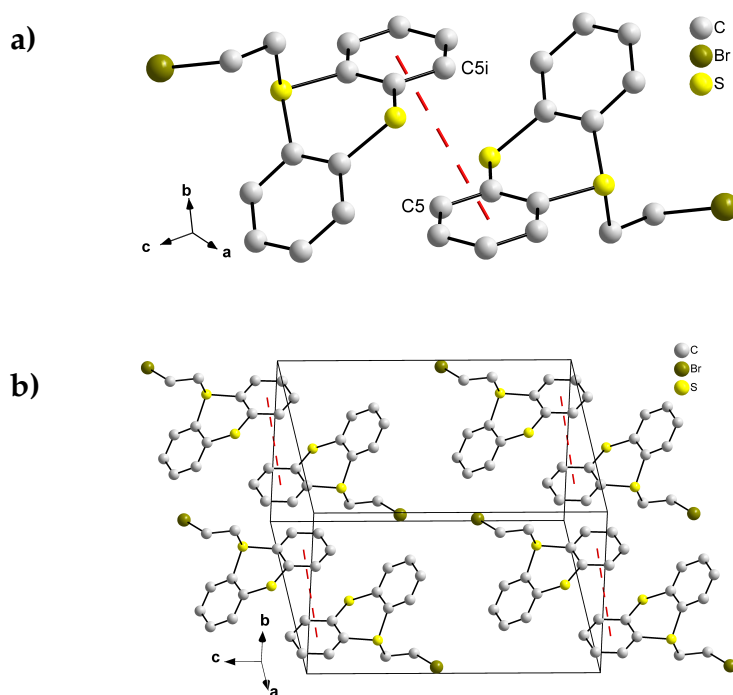


Abb. 2.43: Anordnung der Kationen in der Struktur von  $[\text{TA-C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . Paarbildung zweier Kationen und Abstand der Mittelpunkte der Phenyl-Ringe (Abb. **a** rote Linie) und Ausschnitt aus der Elementarzelle (Abb. **b**).

Die Betrachtung der erweiterten Elementarzelle von  $[\text{TA-C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  aus zwei verschiedenen Blickrichtungen zeigt (Abb. 2.44), dass die Kationen-Paare isoliert vorliegen und durch die Anionen räumlich getrennt werden, wodurch eine Schichtstruktur entsteht.

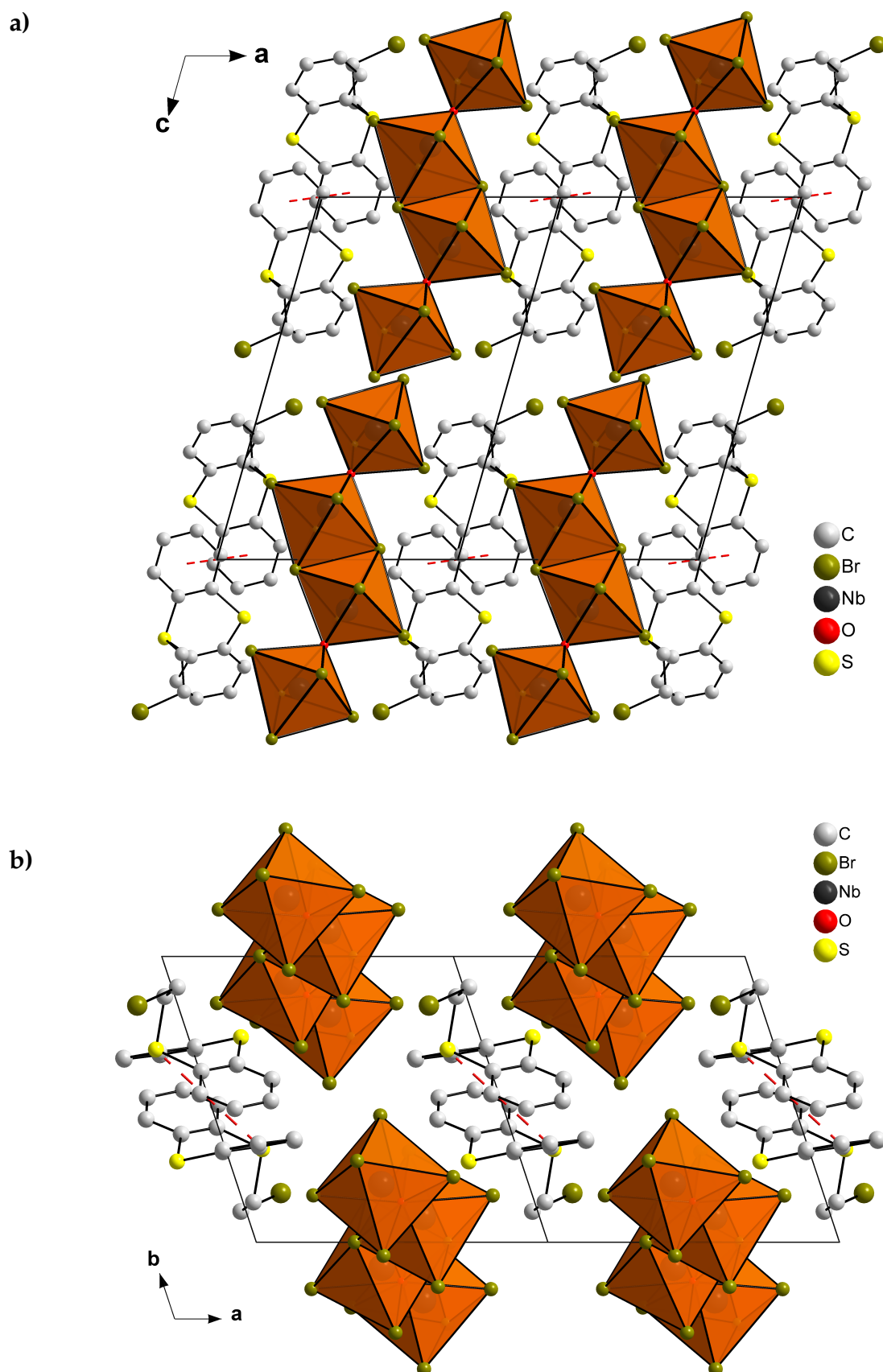


Abb. 2.44: Darstellungen der erweiterten Elementarzellen der Struktur von  $[\text{TA-C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - (Abb. a) und  $c$ -Achse (Abb. b). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt.

Jedes Kationen-Paar ist von vier  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]^{2-}$ -Anionen umgeben, die alle die gleiche Ausrichtung haben. Obwohl das am Thianthren gebundene Lösungsmittel-Fragment  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$  entsprechend der Struktur ausgerichtet ist, sodass das Brom-Atom in den Lücken der Anionen liegt, herrscht zwischen dem Brom-Atom des Kations und den Brom-Atomen des Anions eine schwache Wechselwirkung. Der Abstand beträgt  $3.46 \text{ \AA}$  und ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Brom-Atome ( $3.70 \text{ \AA}$ ).

Weiterhin liegen  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte zwischen den Wasserstoff-Atomen des  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}^+$ -Fragments des Kations und den Brom-Atomen des Anions vor (Abb. 2.45).

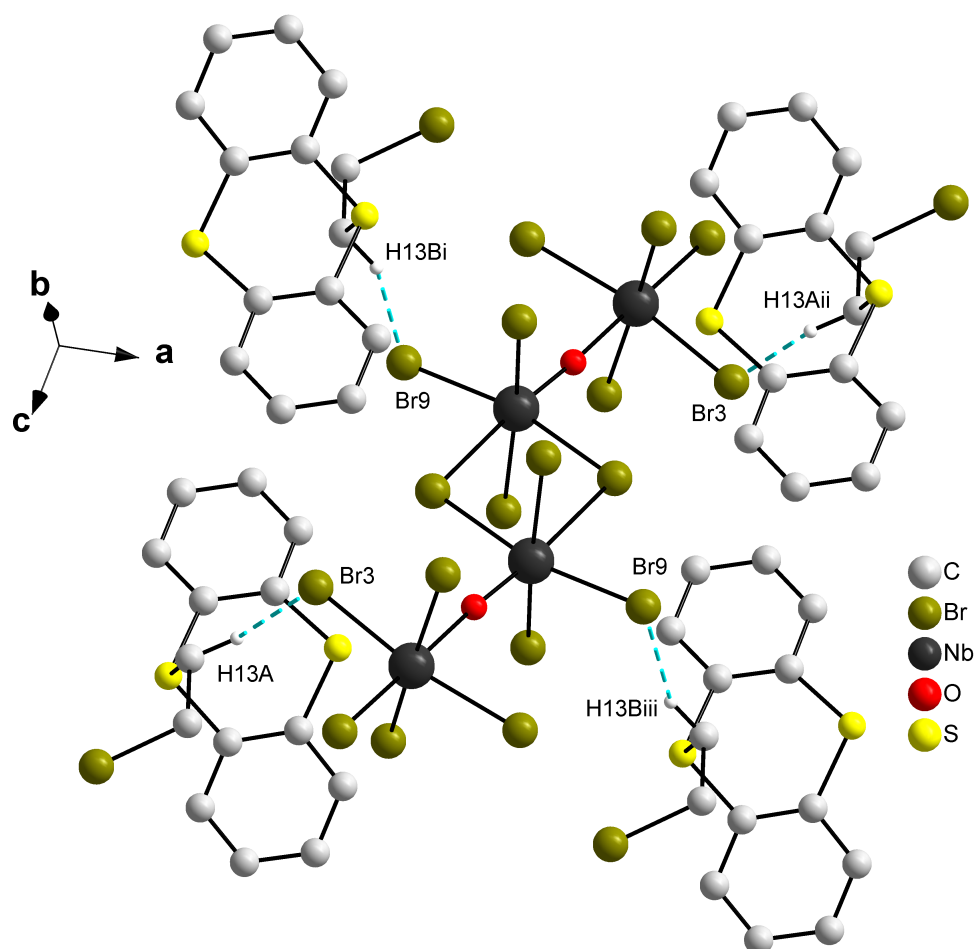


Abb. 2.45: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte (türkis) in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ .

Die  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Abstände betragen  $2.87 \text{ \AA}$  für  $\text{H13A} \cdots \text{Br3}$  und  $2.73 \text{ \AA}$  für  $\text{H13B} \cdots \text{Br9}$  und sind beide kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Brom-Atoms ( $2.95 \text{ \AA}$ ).



Die Anordnung der Kationen der Verbindung  $[\text{TA-CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Gruppe 2) ist denen der Verbindungen  $[\text{ChA-CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}$ ,  $\text{SeA}$ ,  $\text{PhA}$ ) aus Kapitel 2.2.5 sehr ähnlich (Abb. 2.46). In beiden Strukturen sind die Kationen in Schichten angeordnet mit einer alternierenden Ausrichtung der  $\text{S-CHCl}_2$ -Achsen.

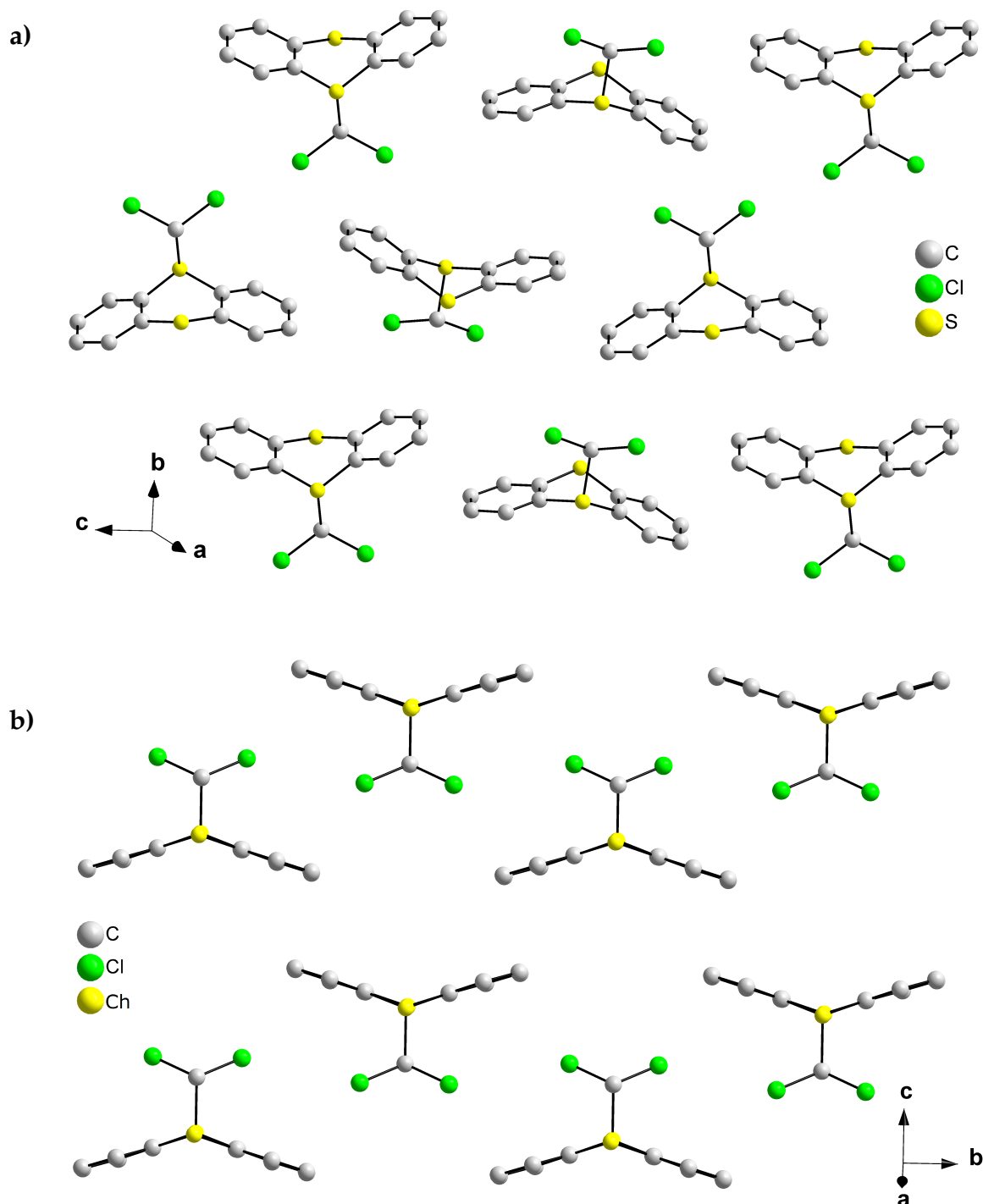


Abb. 2.46: Anordnung der Kationen in den Strukturen von  $[\text{TA-CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. a) und  $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$  (Abb. b).

Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind auf Lücke innerhalb der  $b/c$ -Ebene angeordnet (Abb. 2.47). Aufgrund der in der Kristallstruktur vorherrschenden  $c$ -Gleitspiegelebene liegen zwei verschiedene Ausrichtungen der Anionen vor. Die Kationen befinden sich oberhalb bzw. unterhalb dieser Schicht aus Anionen.

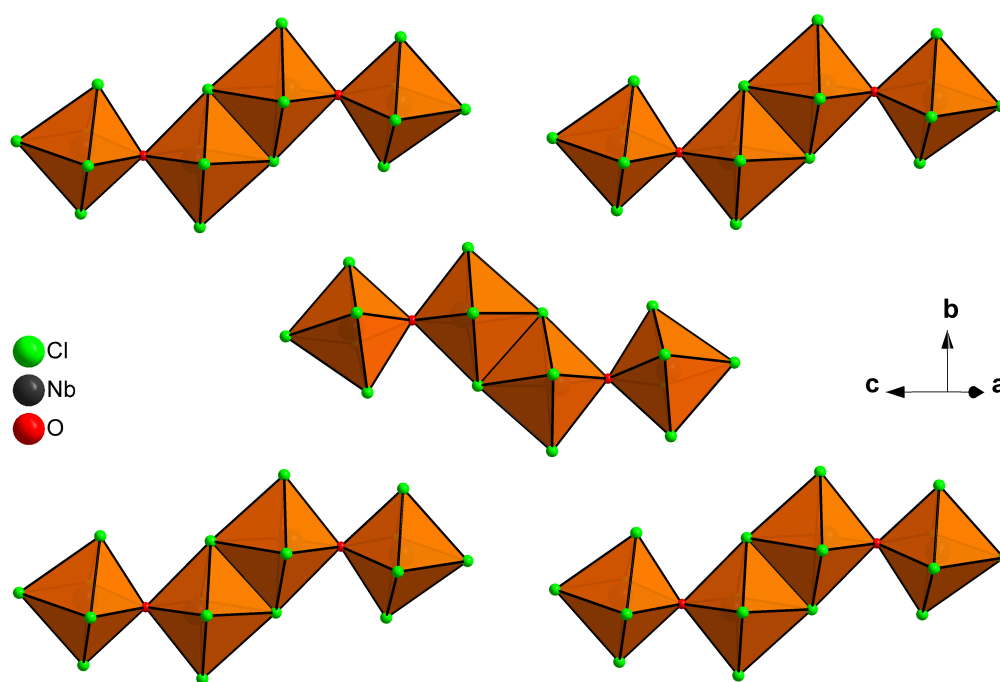


Abb. 2.47: Anordnung der  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen in der Struktur von  $[\text{TA-CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  mit vereinfachter Darstellung der Anionen als verknüpfte Oktaeder.

Die Schichtstruktur mit einer abwechselnden Anordnung von Kationen und Anionen in  $a$ -Richtung ist besser anhand der erweiterten Elementarzellen mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - und  $c$ -Achse zu verstehen (Abb. 2.48).

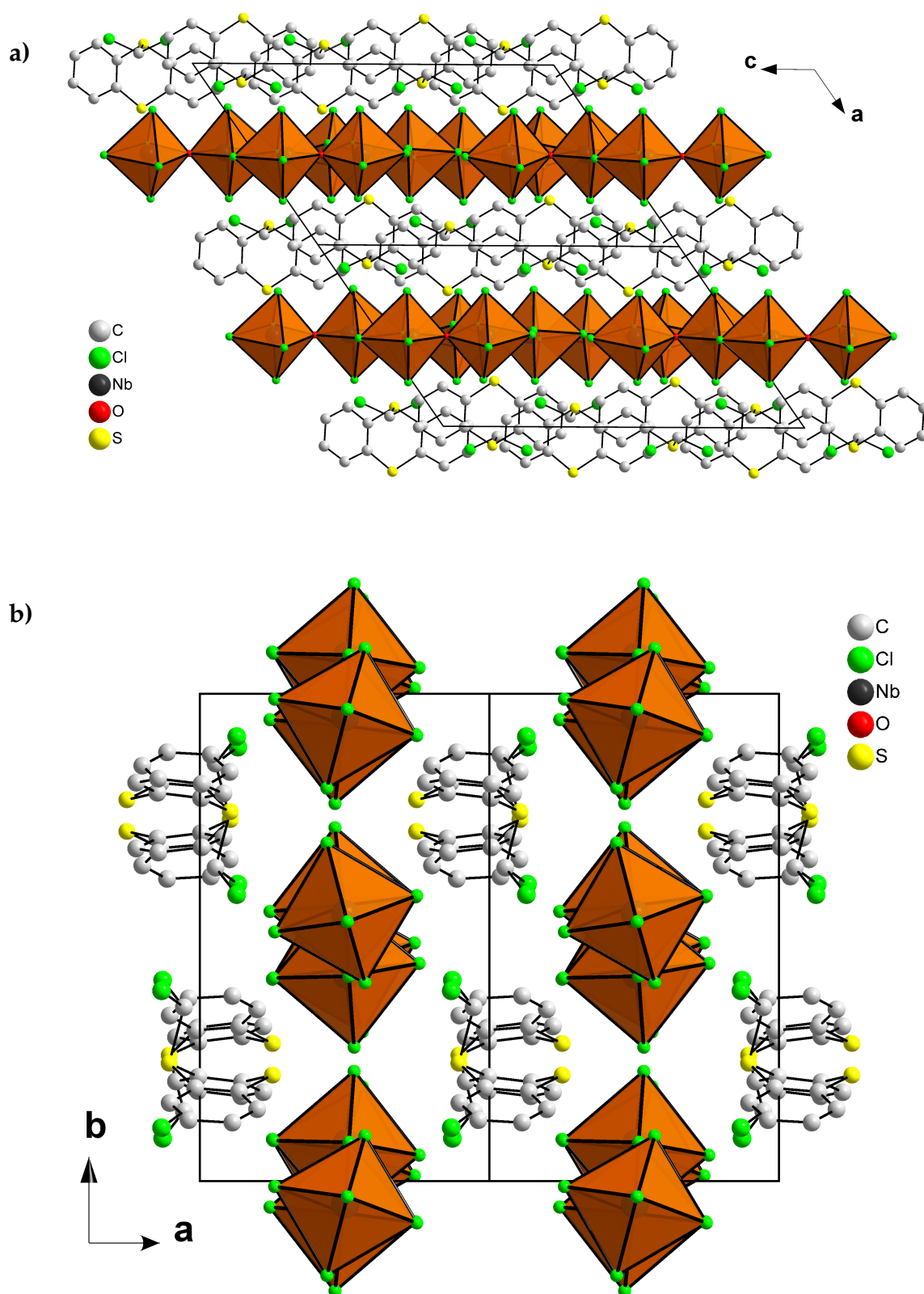


Abb. 2.48: Darstellungen der erweiterten Elementarzelle der Struktur von  $[\text{TA-CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - (Abb. a) und  $c$ -Achse (Abb. b). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt.

Die Verbindungen der Gruppe 3 enthalten zusätzlich ein in die Kristallstruktur eingebautes Lösungsmittel-Molekül. Auch diese Strukturen sind Schichtstrukturen aus Kationen und Anionen. Diese Schichten unterscheiden sich aber insofern, dass die Orientierung der Kationen und Anionen von Schicht zu Schicht unterschiedlich ist. Grund hierfür sind die Inversionszentren in den Schwerpunkten der vierkernigen Anionen, die bewirken, dass jeweils benachbarte Kationenschichten inversionssymmetrisch zueinander angeordnet sind (Abb. 2.49).

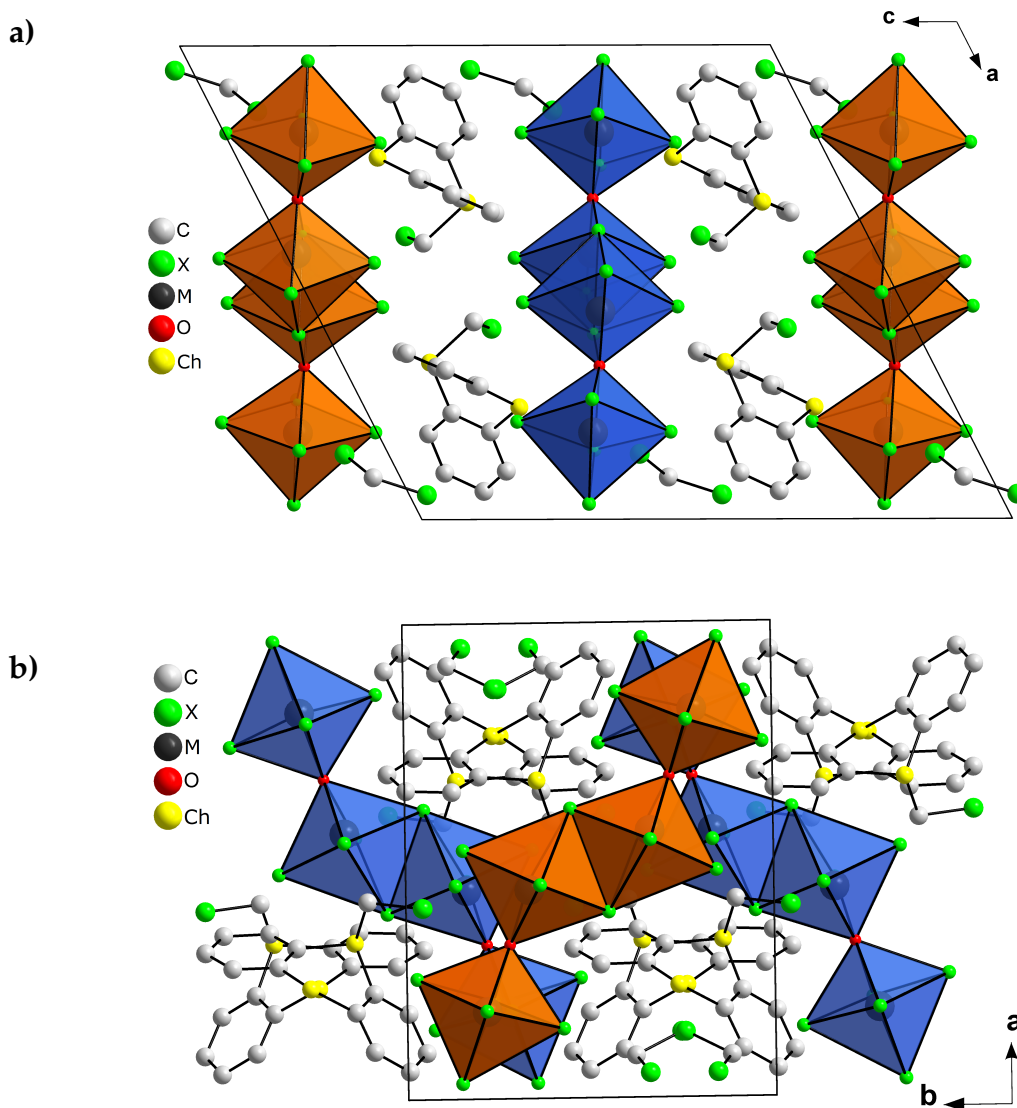
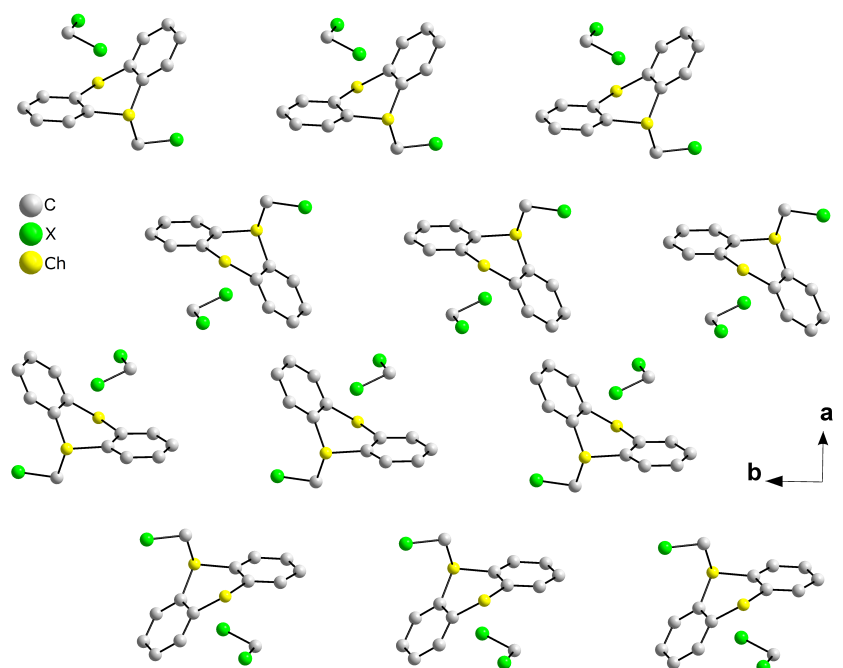


Abb. 2.49: Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Strukturen von  $[\text{ChA-CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - (Abb. a) und  $c$ -Achse (Abb. b). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt.

Das in der Struktur eingebaute Lösungsmittel-Molekül ist den Kationen-Schichten zuzuschreiben, da es sich in der vom Faltungswinkel der Chalkogenanthrene gebildeten Lücke befindet (Abb. 2.50a). Die zwei Halogen-Atome des Lösungsmittel-Moleküls sind auf die Chalkogen-Atome des Chalkogenanthrens ausgerichtet und haben einen Abstand von 3.94 Å - 3.98 Å für S-Cl, 3.89 Å - 4.08 Å für Se-Cl und 3.91 Å - 4.19 Å für Se-Br. Der Abstand zwischen Kohlenstoff-Atom des Moleküls und dem Mittelpunkt des Phenyl-Ringes beträgt in allen vier Verbindungen etwa 3.88 Å.



a: Kationenschicht mit  $\text{CH}_2\text{X}_2$

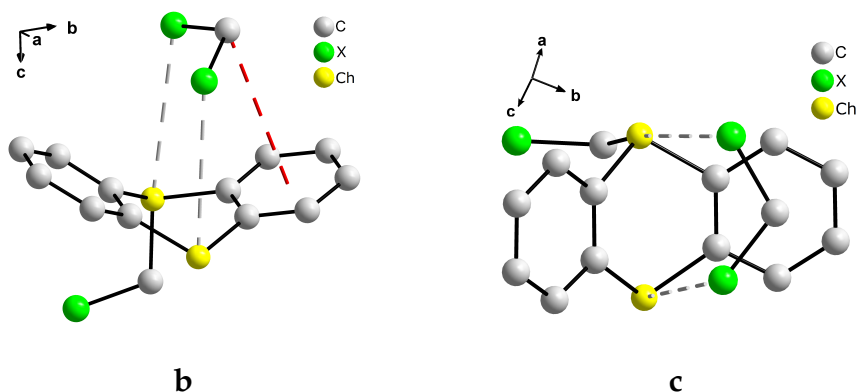


Abb. 2.50: Position des Lösungsmittel-Moleküls in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2$   $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (Abb. a, mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit eingezeichneten Ch-X- (Abb. b, graue Linie) und C-Phenyl-Abständen (Abb. c, rote Linie).

In der Struktur gibt es starke  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Die Kontakte, dessen Länge kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoff- und Halogen-Atom ist ( $\text{H} \cdots \text{Cl} = 2.85 \text{ \AA}$ ,  $\text{H} \cdots \text{Br} = 2.95 \text{ \AA}$ ), sind in Abbildung 2.51 dargestellt und in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

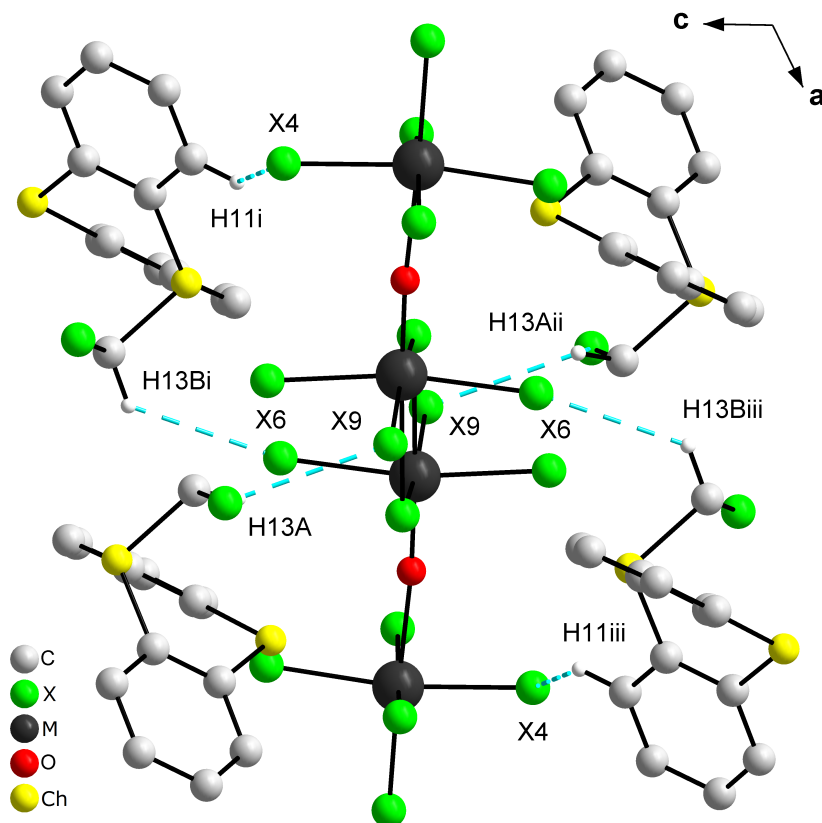


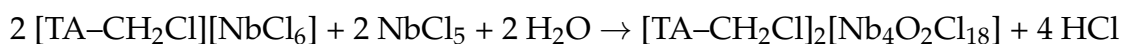
Abb. 2.51: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ).

Tabelle 2.22: Längen der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.51 in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) in  $\text{\AA}$ .

$[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$	$\text{H11} \cdots \text{X4}$	$\text{H13B} \cdots \text{X6}$	$\text{H13A} \cdots \text{X9}$
$[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$	2.89	2.84	2.80
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$	2.85	2.79	2.88
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$	2.84	2.83	2.91
$[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$	2.99	2.90	2.96

#### 2.4.4 Diskussion der Strukturen von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ , $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ und $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$

Zu Beginn des Kapitels wurde anhand einer Reaktion geklärt, wie die  $[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]^-$ -Anionen (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) gebildet werden können. Ein Vergleich mit der Literatur ergibt<sup>[77–79]</sup>, dass derzeit nur vier weitere Verbindungen mit diesem Anion existieren. Die Zusammenfassung der drei Literaturstellen führt zu dem Schluss, dass Restbestandteile an Wasser, welche an der Glasampulle gebunden oder im verwendeten Lösungsmittel sind, für die Bildung von Oxohalogen-Verbindungen verantwortlich gemacht werden können. Es wurde vermutet, dass die Hydrolyse von  $[\text{C}_4\text{Cl}(\text{Ph})_4][\text{NbCl}_6]$  oder  $[\text{NbCl}_4(\text{CH}_3\text{SSCH}_3)_2][\text{NbCl}_6]$  zur Bildung von  $[\text{C}_4\text{Cl}(\text{Ph})_4]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ <sup>[77]</sup> bzw.  $[\text{NbCl}_4(\text{CH}_3\text{SSCH}_3)_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ <sup>[78]</sup> führte. Weiterhin können Wasserspuren bei der Herstellung von  $\text{TaSCl}_3$  aus  $\text{TaCl}_5$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  dazu geführt haben, dass die Umsetzung von  $\text{TaSCl}_3$  mit  $\text{PPh}_4$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  die Verbindung  $(\text{PPh}_4)_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>[79]</sup> ergab. Bindungslängen und -winkel des Anions stimmen dabei sehr gut mit den Ergebnissen aus diesem Kapitel überein. Somit ist auch geklärt, dass bereits kleinste Mengen an Wasser ausreichen, damit aus einer Hexachlorido-Niobat(V)- bzw. -Tantalat(V)- eine Oxohalogen-Verbindung entsteht. Obwohl penibel darauf geachtet wurde, letzte Reste an Wasser aus den Glasampullen oder dem Lösungsmittel zu entfernen, konnte die Bildung der Oxohalogen-Verbindungen nicht vermieden werden. Interessanterweise wurden diese Verbindungen nur in den solvothermalen Synthesen erhalten, nicht aber in den Gasphasenreaktionen, und das, obwohl das dort eingesetzte Metallpentahalogenid mit Metalloxidtrihalogenid versetzt war. Das bedeutet, dass zur Bildung von Oxohalogen-Verbindung nicht nur eine Kombination aus  $\text{MX}_5$ ,  $\text{MOX}_3$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) und Lösungsmittel im Verhältnis 1:1:1 benötigt wird, wie in Kapitel 2.4 auf S. 78 beschrieben, sondern auch kleine Mengen an Wasser nötig sind, damit eine Hydrolyse des Hexachlorido-Metallats(V) stattfindet. Dementsprechend kann die Bildung der Oxohalogen-Verbindung in vereinfachter Form mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



## 3 Chalkogenanthrene und $\text{WOCl}_4$

### 3.1 Radikalionensalze der Chalkogenanthrene

Unabhängig von den Arbeiten mit  $\text{MX}_5$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) wurden Versuche mit Oxohalogen-Verbindungen durchgeführt, vornehmlich mit  $\text{W}^{\text{VI}}\text{OCl}_4$ .  $\text{WOCl}_4$  besteht aus pyramidal aufgebauten Molekülen, die zu polaren Strängen assoziiert sind. Das basische O-Atom eines  $\text{WOCl}_4$ -Moleküls koordiniert am Lewis-sauren W-Atom eines anderen  $\text{WOCl}_4$ -Moleküls, sodass die Assoziation der  $\text{WOCl}_4$ -Moleküle als innere Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden kann. Es entstehen  $[\text{WO}_{2/2}\text{Cl}_4]$ -Oktaeder, die über *trans*-ständige Sauerstoff-Atome zu unendlich langen Ketten verknüpft sind, bei denen die intermolekularen W–O-Bindungen länger sind als die intramolekularen (Abb. 3.1). Die Verwendung von  $\text{WOCl}_4$  als Reaktionspartner von Chalkogenanthrenen hat mehrere Gründe. Zum einen die hohe Lewis-Acidität, zum anderen aber auch die Tatsache, dass von Wolfram mehrere stabile Oxidationsstufen existieren und somit die Möglichkeit besteht, dass  $\text{WOCl}_4$  oxidativ auf das Chalkogenanthren wirkt. Belegt wird dies durch die Reaktion von Tellur und  $\text{W}^{\text{VI}}\text{OCl}_4$ , welche  $\text{Te}_6[\text{W}^{\text{V}}\text{OCl}_4]_2$  ergibt, in der die Oxidationsstufe von Wolfram im  $\text{WOCl}_4$  von +VI auf +V reduziert und Tellur im Gegenzug oxidiert wurde<sup>[80]</sup>.

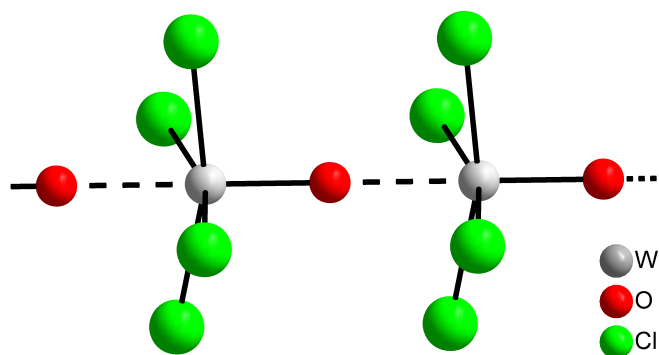


Abb. 3.1: Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{WOCl}_4$ <sup>[81]</sup>. Die längeren assoziativen (intermolekularen) W–O-Bindungen sind gestrichelt dargestellt.



### 3.1.1 Synthese von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Ob WOCl<sub>4</sub> auf die Chalkogenanthrene ebenfalls oxidierend wirkt, wurde anhand mehrerer Reaktionen untersucht. Dazu wurden Chalkogenanthren und WOCl<sub>4</sub> im Verhältnis 1:1 in einer Gasphasenreaktion umgesetzt (Tab. 3.1). Bereits nach kurzer Zeit der Vermischung beider Edukte verfärbte sich das weiße Chalkogenanthren schwarz.

Die Ansätze wurden mehrere Tage bei 100°C (TA, SeA) bzw. 60°C (PhA) zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden die Glasampullen in einem Temperaturgradienten von 100°C/60°C → Raumtemperatur platziert. An der kalten Stelle der Ampulle wurden bronzefarbene Kristalle der Zusammensetzung (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA, PhA) erhalten.

Tabelle 3.1: Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen von Radikalionensalzen aus Chalkogenanthren (ChA) und WOCl<sub>4</sub>. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

m (ChA) / g		m (WOCl <sub>4</sub> ) / g	n /mmol
0.04	TA	0.063	0.185
0.04	SeA	0.044	0.129
0.04	PhA	0.068	0.199

### 3.1.2 Strukturanalyse von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Die Strukturlösung der Verbindungen stellte sich als schwierig heraus, da die Kristalle alle verzwillingt waren. Die Struktur, die am Besten gelöst werden konnte, ist die von (TA)[WOCl<sub>4</sub>]. Gitterparameter und Struktur motive von (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] sind denen von (TA)[WOCl<sub>4</sub>] ähnlich, der Datensatz weist aber große Verfälschungen auf. Trotzdem kann von einer Isotypie ausgegangen werden (Tab. 3.2). Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in der Raumgruppe  $C_{2/m}^2$ . Die kristallographischen Daten sowie Bindungslängen und -winkel sind den Tabellen 6.201 bis 6.210 zu entnehmen. Die Struktur von (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] konnte nur andeutungsweise gelöst werden.

Tabelle 3.2: Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA, PhA).

Verbindung	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha$ / °	$\beta$ / °	$\gamma$ / °	Zellvolumen / Å <sup>3</sup>
(TA)[WOCl <sub>4</sub> ]	11.89	17.10	3.87	90	93.60	90	784.94
(SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]	11.88	17.31	3.85	90	94.40	90	791.17
(PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]	11.97	16.69	3.88	90	94.05	90	773.21

### 3.1.3 Diskussion der Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Die Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] sind aus parallel verlaufenden Kationen-Stapeln und Anionen-Strängen entlang der kristallographischen *c*-Achse aufgebaut. Die unterschiedliche Ausrichtung ist auf die Verzwillingung der Kristalle zurückzuführen, so dass die Strukturlösung der Datensätze einen Mittelwert ergeben, der in einer Fehlordnung der Atome resultiert, da beide Stapel bzw. Stränge in der Strukturlösung übereinander gelegt werden.

Das Kation der (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]-Verbindungen besteht aus planaren Radikationen des Chalkogenanthrens, die in Stapeln angeordnet sind (Abb. 3.2a). Aufgrund der Verzwillingung der Kristalle sind die Chalkogen-Atome fehlgeordnet. Die Chalkogenanthrene bilden in beide Stapelrichtungen Dimere aus, deren Ch–Ch-Abstände 3.06 Å für (TA)[WOCl<sub>4</sub>] und 3.09 Å für (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] betragen. Das Chalkogenanthrenyl-Ion weist eine Spiegelebene auf, die durch die Chalkogen-Atome verläuft und die Phenyl-Ringe aufeinander abbildet. Eine zweizählige Achse verläuft durch die Mittelpunkte der C1–C1'- und C3–C3'-Bindungen. Das Anion wird von eindimensional unendlichen

$[\text{WOCl}_4]^-$ -Strängen gebildet (Abb. 3.2b), deren Wolfram-Atome ebenfalls fehlgeordnet sind. Der Aufbau der Stränge ist identisch mit denen in reinem  $\text{WOCl}_4$ . Innerhalb der Struktur liegen zwei unterschiedlich verlaufende Stränge vor, die in beide polaren Richtungen verlaufen. Die W–Cl-Abstände in  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  sind mit 2.34 Å - 2.36 Å länger als im  $\text{WOCl}_4$  (2.28 Å) und durch die Reduktion des Wolframs von +VI nach +V erklärbar<sup>[80]</sup>. Der W–O-Abstand innerhalb eines  $[\text{WOCl}_4]^-$ -Anions beträgt 1.66 Å, der assoziative W–O-Abstand zwischen zwei Anionen 2.21 Å. Das Anion weist eine Spiegelebene auf, die durch die Atome W1, W1' und O1 verläuft, sodass die Atome Cl1 und Cl1' auf Cl1'' und Cl1''' abgebildet werden. Die zweizählige Achse verläuft mittig zwischen den Atomen W1 und W1'. Dadurch werden die Atome Cl1 auf Cl1' und Cl1'' auf Cl1''' abgebildet.

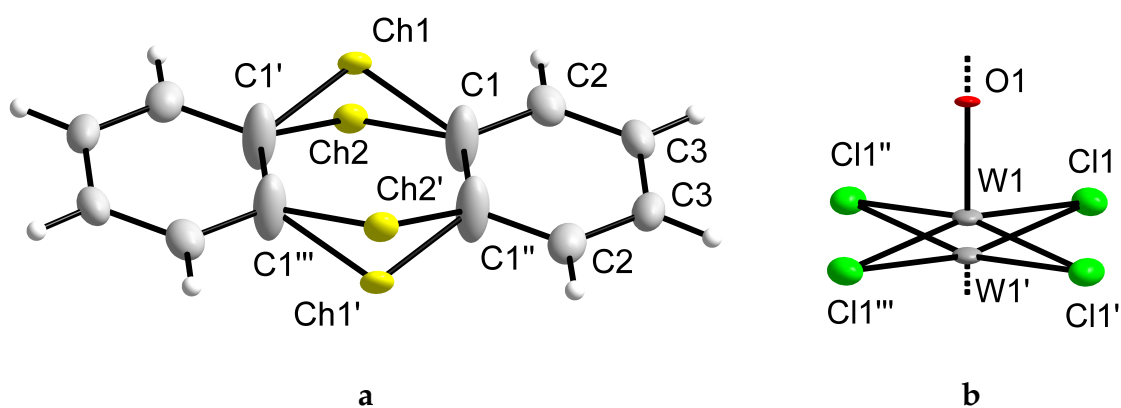


Abb. 3.2: Die Struktur der Verbindung  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Beide dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit ChA = TA, SeA) sind analog aufgebaut.

Die Kationen-Stapel sind aus Dimeren aufgebaut. Dabei unterscheiden sich die beiden Stapel lediglich durch die Ausrichtung dieser Paare. Wird die Position eines Chalkogenanthrenyl-Ions betrachtet, bildet dieses im Stapel 1 ein Dimer zu einem Radikalion darüber aus (Abb. 3.3a), in Stapel 2 zu einem Radikalion darunter (Abb. 3.3b). Die Verschiebung der Dimere zwischen zwei Stapeln beträgt eine halbe Elementarzellenlänge von  $c$ . Wird die mittlere Strukturlösung betrachtet, sind die Chalkogenanthrene planar und in einem äquidistanten Abstand von 3.87 Å angeordnet. Dieser Abstand entspricht der Elementarzellenlänge  $c$  (Abb. 3.3c).

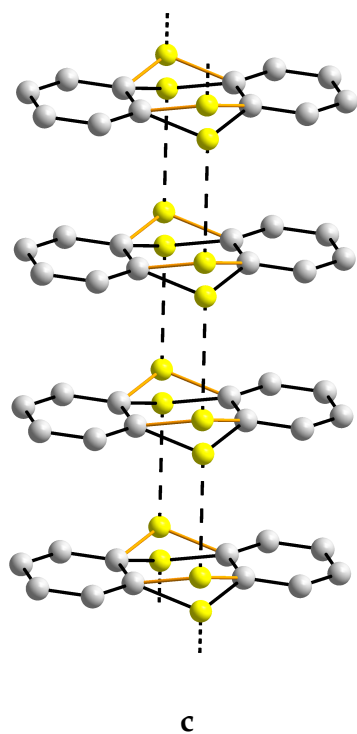
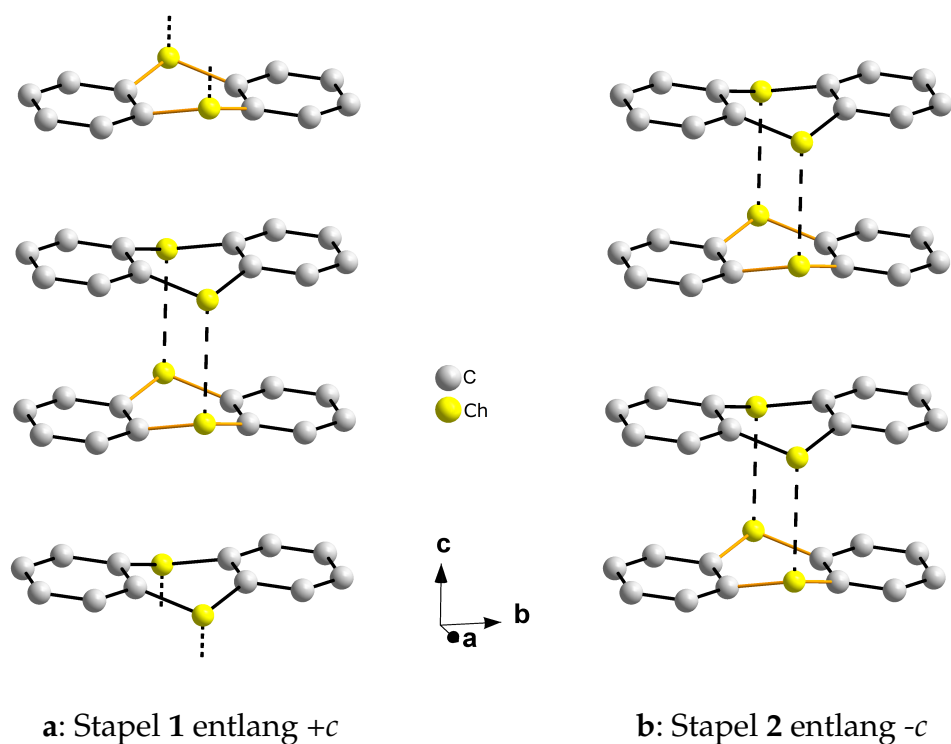


Abb. 3.3: Ausschnitte der Kationen-Stapel in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit unterschiedlicher Ausrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Abb. a und b). Die Chalkogen-Atome sind in der überlappenden Anordnung fehlgeordnet und jeweils nur zu 50 % besetzt (Abb. c).

Eine nähere Betrachtung der Kationen-Stapel zeigt allerdings, dass die Chalkogenanthrene weder äquidistant noch planar sind. Zu erkennen ist dies vor allem an den Chalkogen-Atomen, welche deutlich aus den Molekülebenen herausragen. Das führt zu dem Schluss, dass die Chalkogenanthren-Moleküle entlang der  $\text{Ch} \cdots \text{Ch}$ -Achse gefaltet sind, dies aber in der Strukturverfeinerung nicht genau aufgelöst werden kann. Die Faltung drückt sich in den Schwingungsellipsoiden der C1-Atoms aus (Abb. 3.2a). Es ist anzunehmen, dass die C1-Atome ebenfalls fehlgeordnet sind. Gleiches gilt für die C2- und C3-Atome, wobei die Auswirkung hier geringer ist. Aufgrund einer Peierls-Verzerrung werden im Stapel Paare von Radikalen ausgebildet, sodass freie Elektron gepaart werden und der Kationen-Teil dieser Strukturen diamagnetisch ist.

Der Aufbau der Anionen-Stränge ist identisch mit dem des reinen  $\text{WOCl}_4$ . Die Stränge bestehen aus quadratisch-pyramidalen  $\text{WOCl}_4$ -Monomeren, die über asymmetrische  $\cdots \text{W}=\text{O} \cdots \text{W}=\text{O} \cdots$  Brücken miteinander zu unendlich langen Strängen verknüpft sind, sodass jedes Wolfram-Atom oktaedrisch umgeben ist und ein Strang vereinfacht aus eckenverknüpften Oktaedern besteht. Innerhalb der Struktur haben die Stränge zwei unterschiedliche polare Richtungen. Die Stränge sind statistisch entweder in  $+c$ - (Abb. 3.4a) oder in  $-c$ -Richtung (Abb. 3.4b) ausgerichtet, sodass zwei Polaritäten vorkommen. Die unterschiedlichen Positionen der Wolfram-Atome führen zu einer Fehlordnung und einer Halbbesetzung der Wolfram-Lagen (Abb. 3.4c). Die  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken sind mit  $180^\circ$  linear und der Abstand zwischen den Wolfram-Atomen entspricht der Gitterkonstanten  $c$ . Unterschiede zu reinem  $\text{WOCl}_4$  treten nicht nur bei den  $\text{W}-\text{Cl}$ -Bindungslängen auf, welche im  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  etwa  $0.1 \text{ \AA}$  länger sind, sondern auch bei den intramolekularen  $\text{W}-\text{O}$ -Abständen. Diese sind mit  $1.66 \text{ \AA}$  deutlich kleiner als im  $\text{WOCl}_4$ -Molekül ( $1.81 \text{ \AA}$ ). Diese Verlängerung der  $\text{W}-\text{Cl}$ -Bindungen ist typisch für den Übergang von  $\text{W(VI)}$  nach  $\text{W(V)}$ . Es hat also zwischen den Chalkogenanthrenen und  $\text{WOCl}_4$  eine Redoxreaktion mit Elektronenübertragung zu  $(\text{ChA}^+)[\text{WOCl}_4^-]$  stattgefunden.

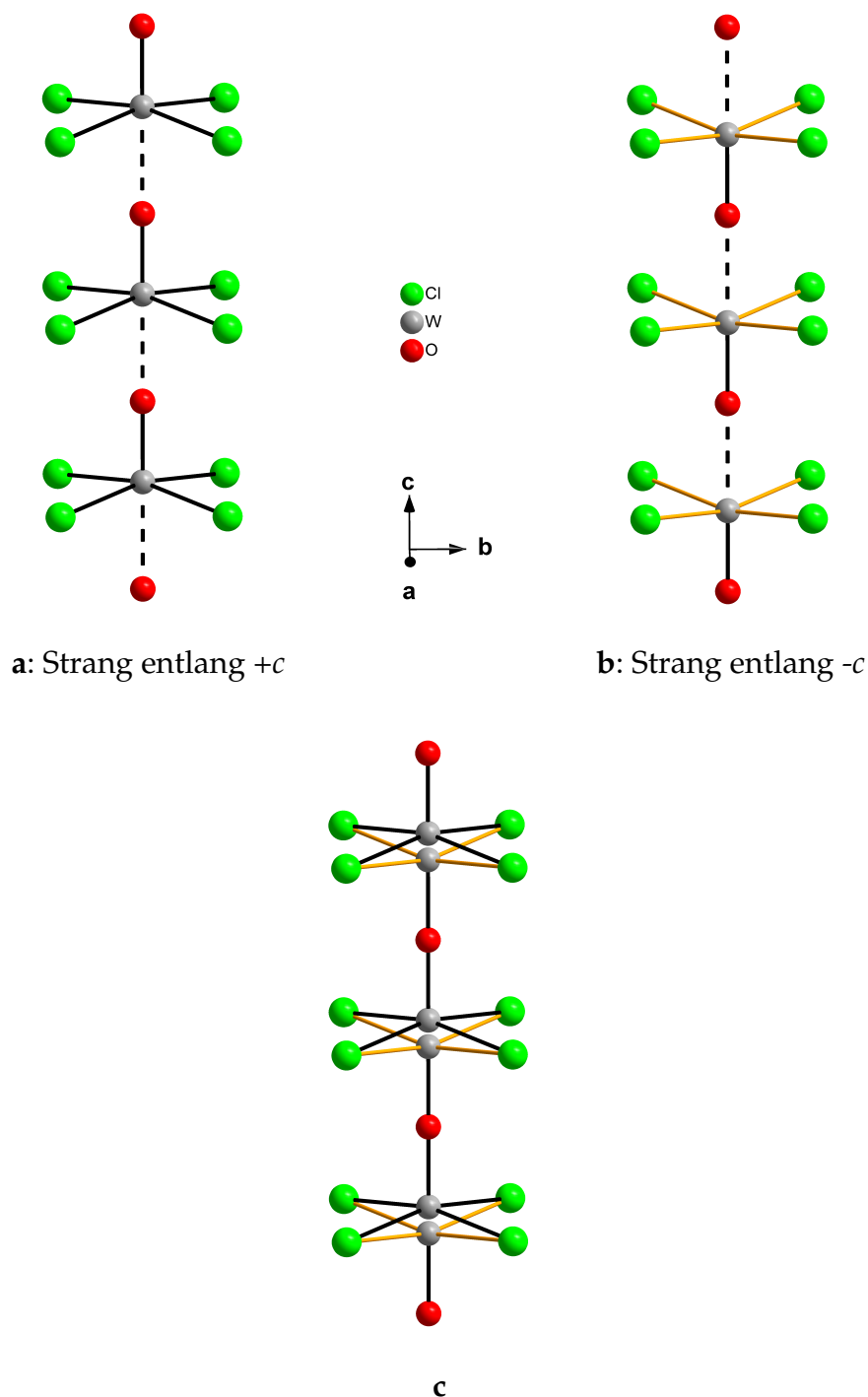


Abb. 3.4: Ausschnitte der Anionen-Stränge in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit unterschiedlicher Ausrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Abb. a und b). Die Wolfram-Atome sind in der überlagerten Anordnung fehlgeordnet und jeweils nur zu 50 % besetzt (Abb. c).

Der Anionen-Teil der Struktur sollte im Gegensatz zum Kationen-Teil ein paramagnetisches Moment aufweisen, da Wolfram in der Oxidationsstufe +V vorliegt und demnach ein freies Elektron besitzt. Details des paramagnetischen Verhaltens werden in Kapitel 3.1.4 geklärt. Ebenfalls folgt in Kapitel 3.1.5 die Beschreibung der Leitfähigkeitseigenschaften. Trotz Spin-Paarung im Kationen-Stapel sind diese Substanzen halbleitend.

Kationen-Stapel und Anionen-Stränge verlaufen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Abb. 3.5). Die Stapel sind auf den Kantenmitten, die Stränge auf den Ecken und in der Mitte der Elementarzelle angeordnet. Kationen und Anionen werden separiert und es herrschen zwischen den Stapeln bzw. Strängen keine Wechselwirkungen.

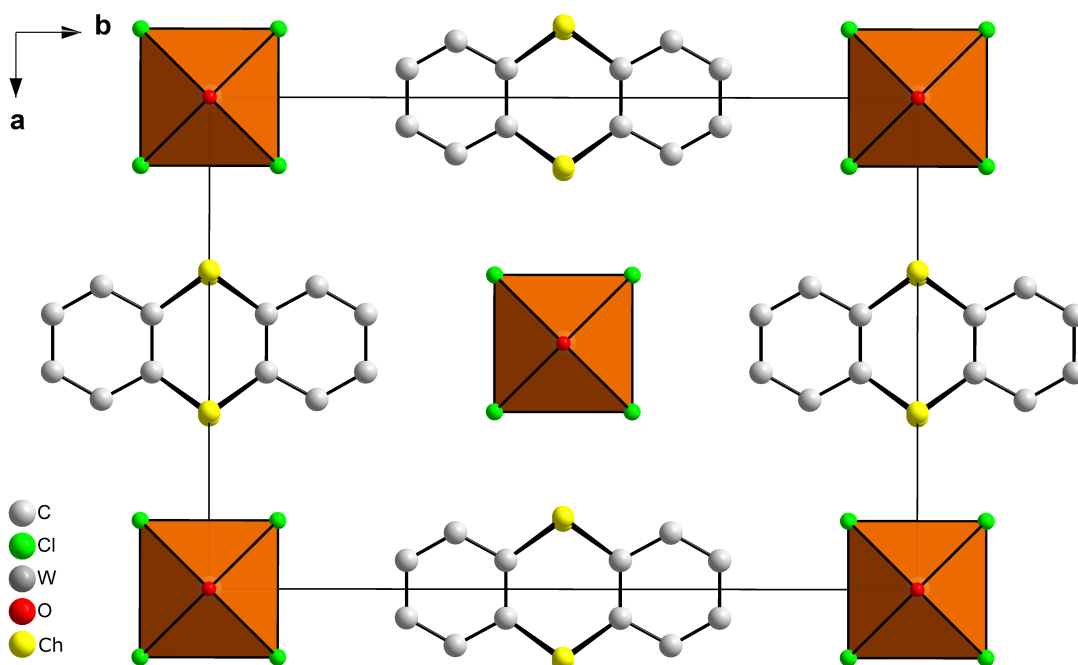


Abb. 3.5: Ausschnitt aus der Elementarzelle der Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt.

Der Blick auf die Elementarzelle entlang der  $b$ -Achse (Abb. 3.6) zeigt, dass die Molekülebenen der Chalkogenanthrenyl-Ionen nicht senkrecht zur Stapelrichtung stehen, sondern leicht dagegen gekippt sind. Der Winkel zwischen  $a$ -Achse und der Ebene, welche durch die Phenyl-Ringe der Chalkogenanthrene gespannt wird, beträgt  $7.6^\circ$ . Dieser „schräge Stapel“ tritt häufig in Charge-Transfer-Anordnungen planarer Moleküle auf<sup>[17]</sup>. Die  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Bindungen verlaufen parallel zur  $c$ -Achse und die von den Chlor-Atomen gespannte Ebene weicht um  $3.4^\circ$  von der Parallelen zur  $a$ -Achse ab. Die

Kationen liegen auf einer Höhe mit den Sauerstoff-Atomen der  $[\text{WOCl}_4]^-$ -Anionen und verringern damit die sterischen Wechselwirkungen zu deren Chlor-Atomen. Auffällig an der Struktur sind vor allem die W–O–W- und Kationen-Abstände. Wird eine Ebene durch die Phenyl-Ringe der Chalkogenanthrene gelegt, so ist der Abstand der Ebenen identisch mit dem W–O–W-Abstand. Dieser Abstand ist dem aus Abbildung 3.6 dargestellten O–W–O-Abstand gleichzusetzen. Beide Distanzen entsprechen der Gitterkonstanten  $c$  mit  $3.87 \text{ \AA}$ . Das ist insofern verwunderlich, da der Abstand zweier Chalkogenanthren-Radikalkationen, bezogen auf die Phenyl-Ringe, normalerweise im Bereich von  $3.30 \text{ \AA} - 3.40 \text{ \AA}$  liegt. Gleiches gilt für die Distanz der Wolfram-Atome, die im  $\text{WOCl}_4$   $3.99 \text{ \AA}$  beträgt. Es scheint, als hätten sich Kationen-Stapel und Anionen-Stränge aneinander angepasst, um eine Struktur mit hoher Symmetrie zu bilden.

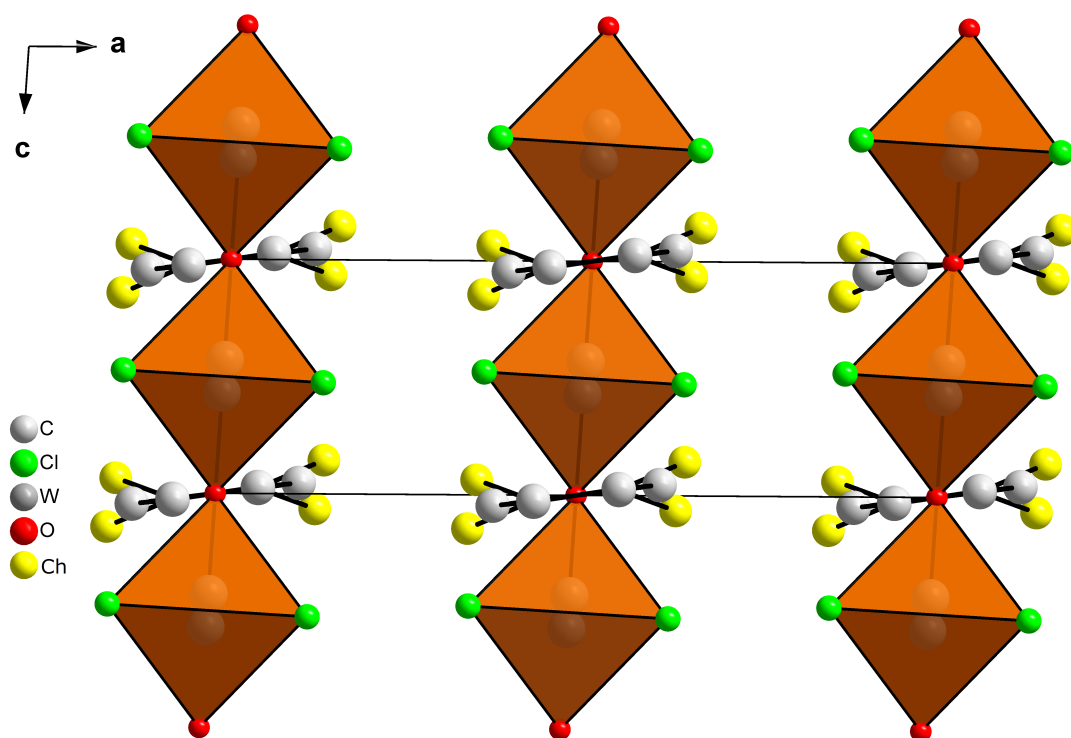


Abb. 3.6: Ausschnitt aus der Elementarzelle der Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt. Für die Chalkogen- sowie Wolfram-Atome sind beide dicht benachbarten Positionen eingezeichnet.



Zwischen Kationen-Stapeln und Anionen-Strängen liegen zudem  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte vor (Abb. 3.7 und 3.8). Diese sind für  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  größer als die Summe der Van-der-Waals-Radien, nicht aber für  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . In beiden Verbindungen sind die Wechselwirkungen eher von schwacher Natur und die genauen Werte der Tabelle 3.3 zu entnehmen.

Tabelle 3.3: Längen der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte gemäß Abbildung 3.7 und 3.8 in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) in Å.

$(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$	$\text{H2} \cdots \text{Cl1}$	$\text{H3} \cdots \text{Cl1}$
$(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$	2.89	2.88
$(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$	2.84	2.85

Abbildung 3.7 zeigt die  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte mit Sicht auf die  $b/c$ -Ebene. Diese Darstellung spiegelt exemplarisch die unterschiedliche Stapelfolge der Kationen sowie die eines polaren Anionen-Stranges wider. Aufgrund der leichten Verkipfung der Kationen werden die  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen abwechselnd nach oben bzw. unten zum Anionen-Strang ausgebildet.

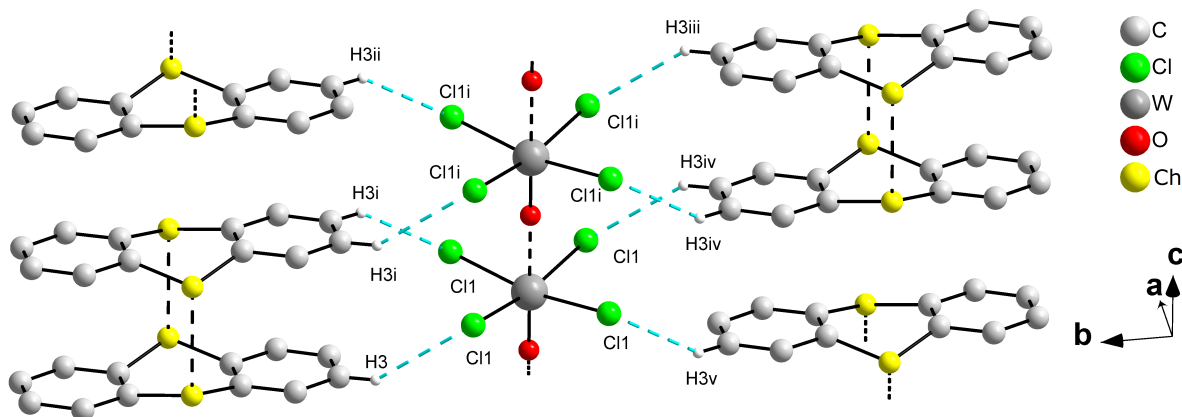


Abb. 3.7: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Sicht auf die  $b/c$ -Ebene.

In Abbildung 3.8 sind die  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte mit Blick auf die  $a/c$ -Ebene dargestellt. Bei dieser Darstellung wird die unterschiedliche Ausrichtung zweier benachbarter Anionen-Stränge, die durch einen Kationen-Stapel getrennt werden, gezeigt.

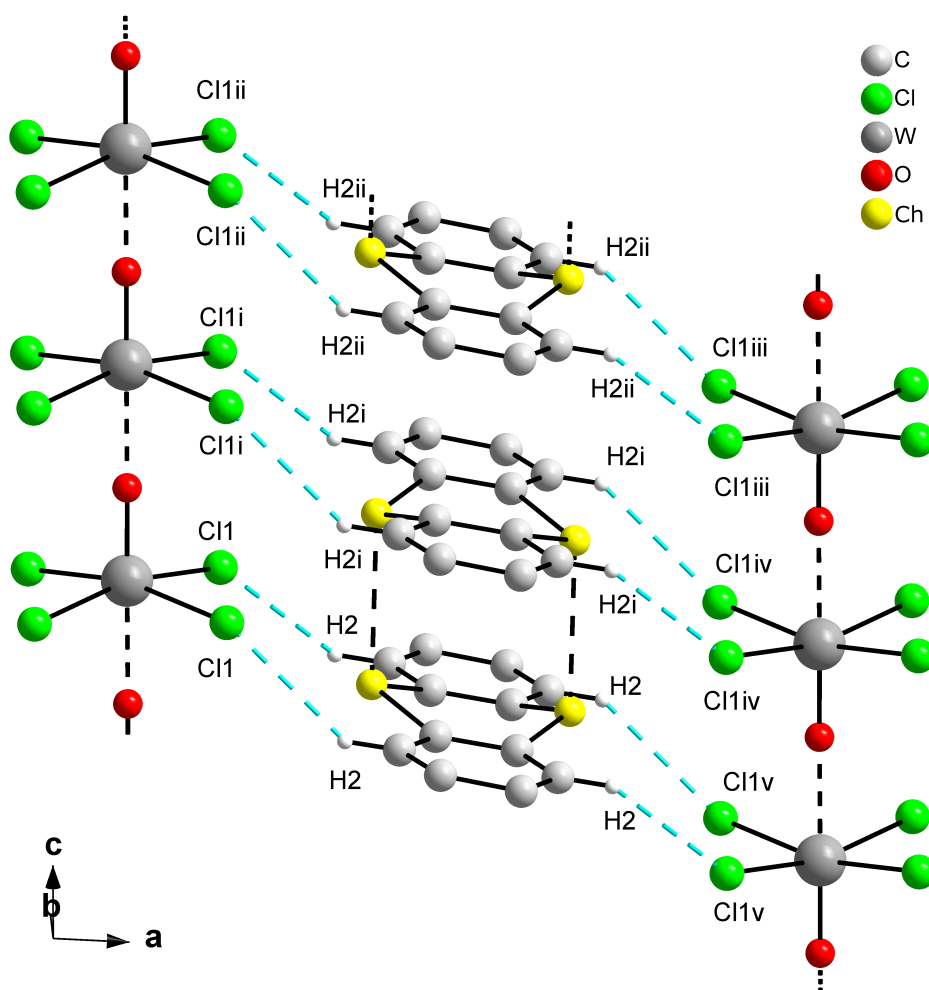


Abb. 3.8: Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Sicht auf die  $a/c$ -Ebene.

Die Kombination von Abbildung 3.7 und 3.8 macht deutlich, wie die Strukturen über Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden (Abb. 3.9). Insgesamt hat jedes der  $\text{WOCl}_4$ -Moleküle im Strang sowohl vier Chalkogenanthrene in  $a$ - als auch vier in  $b$ -Richtung als Nachbarn (hinter jedem der Chalkogenanthrene liegt ein weiteres). Dabei hat weder die Ausrichtung des Stranges noch die Stapelfolge der Kationen einen Einfluss.

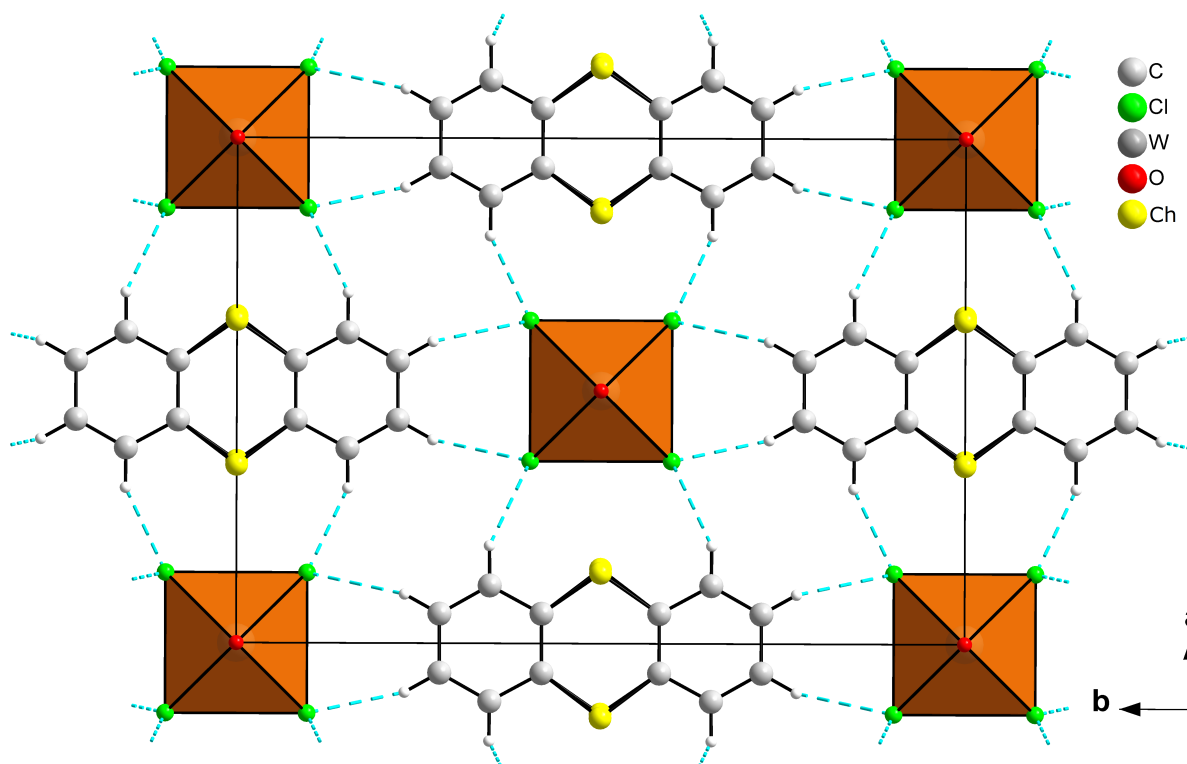


Abb. 3.9: Kombinierte Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) gemäß der Abbildungen 3.7 und 3.8 in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ -Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt. Auf die genaue Beschriftung der Atome ist verzichtet worden.

Neben den  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ - existieren auch  $\text{Ch} \cdots \text{Cl}$ -Wechselwirkungen in den Verbindungen (Abb. 3.10). Diese Wechselwirkungen sind vor allem dann von interessanter Natur, wenn das Metall-Ion ungepaarte Elektronen besitzt und der Abstand zwischen Chalkogen- und Chlor-Atom kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ist. Sollte dem der Fall sein, ist eine Spinkopplung zwischen dem  $d$ -Elektron des Metall-Ions und dem  $\pi$ -Elektron des Chalkogenanthrens möglich<sup>[82–84]</sup>.

Der  $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Abstand beträgt  $3.43 \text{ \AA}$  in  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  und der  $\text{Se} \cdots \text{Cl}$ -Abstand  $3.37 \text{ \AA}$  in  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . Beide Abstände sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien, sodass hier eine Wechselwirkung zwischen Metall-Ion und Chalkogenanthren stattfinden kann. Eine nähere Untersuchung erfolgt in Kapitel 3.1.4 im Zusammenhang mit den magnetischen Messungen.

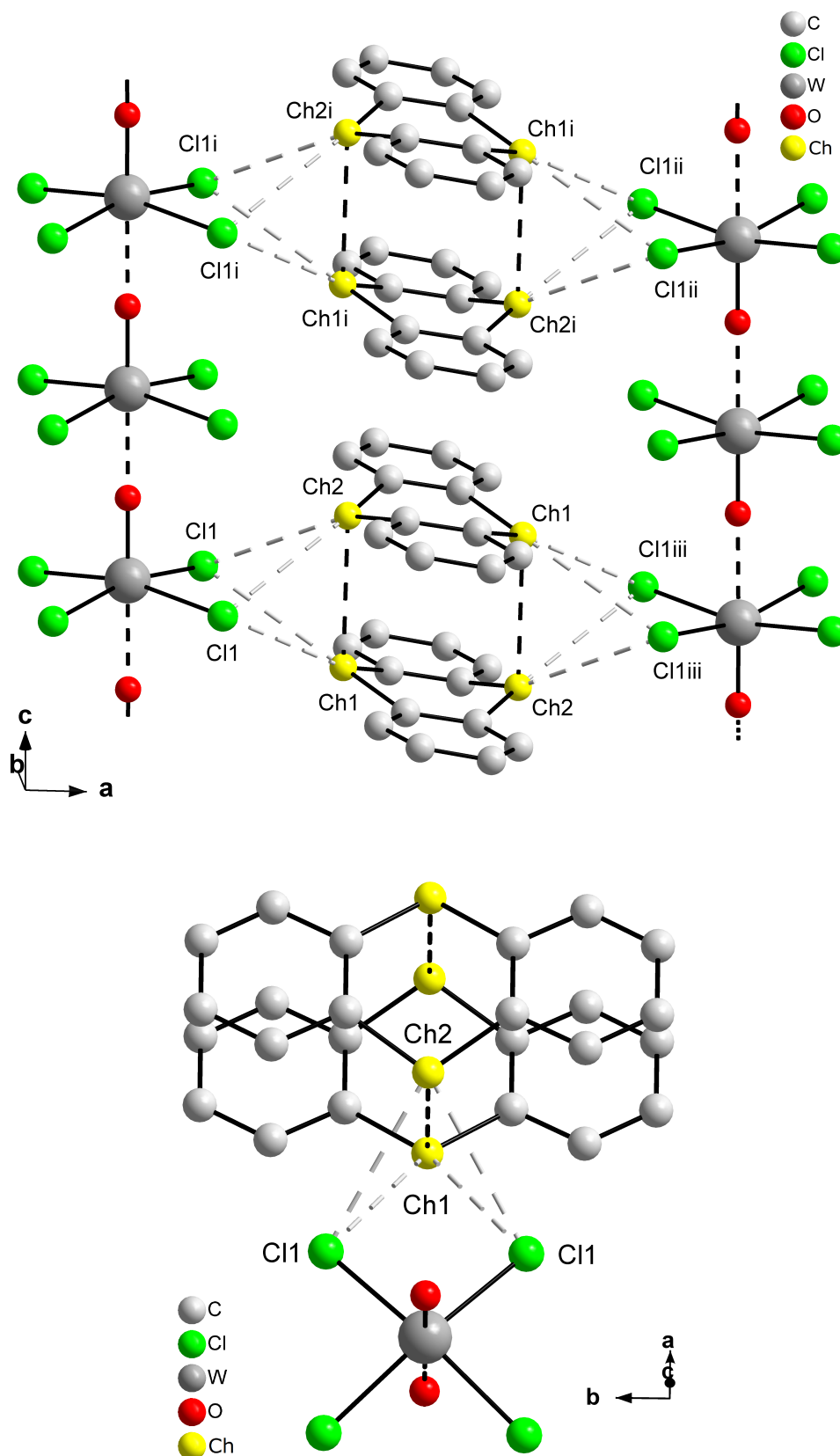
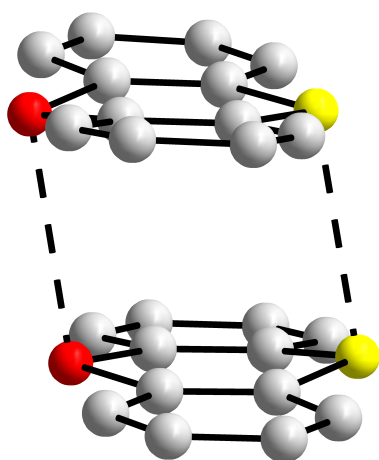
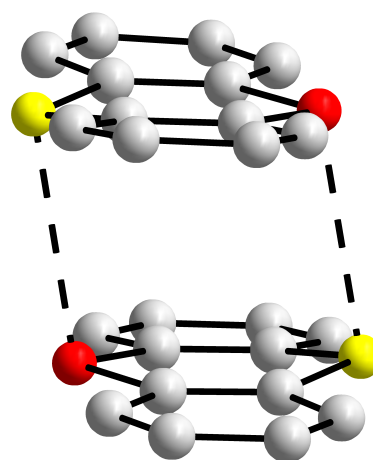


Abb. 3.10: Darstellung der  $\text{S} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (grau) in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.

Die Ergebnisse der Reaktionen zwischen  $\text{WOCl}_4$  und Chalkogenanthren haben gezeigt, dass auch in einer Gasphasenreaktion Radikalkationen entstehen können. Voraussetzung dafür sind aber geeignete Bedingungen. In diesem Falle ist es die Möglichkeit der Reduktion des Wolframs von der Oxidationsstufe +VI auf +V. Die Radikalkationen der Chalkogenanthrene bilden Paare, sodass keine äquidistanten Stapel erhalten werden, die zu metallischer Leitfähigkeit fähig wären. Die Strukturbestimmung des Phenoxathiin-Derivates  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  gelang nicht, da zwar alle Kristalle der  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$ -Klasse verzwillingt waren, diese aber besonders. Vor allem bei  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  wäre es interessant zu wissen, wie die PhA-Einheiten in der Struktur angeordnet sind, da es bis dato in der Literatur keine bekannte Kristallstrukturen mit Phenoxathiin-Radikationenpaaren gibt. Aufgrund der Asymmetrie der Phenoxathiin-Moleküle können prinzipiell zwei Arten von Dimeren existieren. Entweder erfolgt die Anordnung der Moleküle derart, dass die Schwefel-Atome jeweils übereinander liegen (Abb. 3.11a). Als Folge könnten S-S- und O-O-Bindungen auftreten, oder die zweite Variante, bei der S-O-Bindungen (Abb. 3.11b) entstehen können.



a: S-S- und O-O-Dimer



a: S-O-Dimer

Abb. 3.11: Darstellung der zwei möglichen Varianten an Phenoxathiin-Radikationenpaaren in der Struktur von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$ .

### 3.1.4 Magnetische Messungen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Aufgrund der Dimerisierung der Chalkogenanthrenyl-Ionen sollte in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA, PhA) der kationische Teil der Struktur diamagnetisch sein. Für den anionischen Teil wird durch das Wolfram in der Oxidationsstufe +V Paramagnetismus erwartet. Dass Wolfram nicht in der Oxidationsstufe +VI vorliegt legen die W–Cl-Bindungslängen nahe. Zur Bestimmung des Magnetismus wurde die magnetische Suszeptibilität der Verbindungen mit einem Vibrationsmagnetometer in einem Temperaturbereich von 2K - 300K bei einer Feldstärke von 0.1 Tesla gemessen. Dazu wurden jeweils 10 mg - 20 mg der jeweiligen Substanz in eine Kapsel gefüllt, welche luftdicht verschließbar war. Die Kapsel wurde an einer Probenlanze befestigt und in das Magnetometer eingeführt. Im Anschluss an die Messung wurde eine diamagnetische Korrektur nach der Methode der Atom- und Gruppeninkremente<sup>[85]</sup> und eine Korrektur der leeren Kapsel durchgeführt. Die diamagnetischen Korrekturen betragen für (TA)[WOCl<sub>4</sub>]  $245 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für (SeA)[WOCl<sub>4</sub>]  $235 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für (PhA)[WOCl<sub>4</sub>]  $261 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Nach Abzug der Korrekturen wird die molare magnetische Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  erhalten.

Die Suszeptibilität einer paramagnetischen Verbindung kann mit dem Curie-Weiss-Gesetz beschrieben werden.

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \Theta}$$

Durch die Messung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  bei verschiedenen Temperaturen können die Curie-Konstante C, die Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$  und das magnetische Moment  $\mu_{mag}$  bestimmt werden.

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k_B} \mu_{mag}^2$$

$$\mu_{mag} = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$$

Dabei ist  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante,  $N_A$  die Avogadro Konstante,  $k_B$  die Boltzmann Konstante,  $\mu_B$  das Bohrsche Magneton und S der Spindrehimpuls.

Eine Auftragung der reziproken Suszeptibilität  $1/\chi$  gegen die Temperatur T ergibt bei paramagnetischen Stoffen eine Gerade, dessen Steigung  $1/C$  entspricht. Anhand der Steigung und der Konstanten C kann das magnetische Moment  $\mu_{mag}$  berechnet

werden. Durch Extrapolation der Geraden auf  $1/\chi = 0$ , dem Schnittpunkt mit der x-Achse, wird die Curie-Weiss-Temperatur  $\Theta$  erhalten. Bei  $\Theta = 0$  liegt ein reiner Paramagnet vor. Ist  $\Theta < 0$  oder  $> 0$ , liegen antiferromagnetische oder ferromagnetische Wechselwirkungen vor. Die Auftragung der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  gegen die Temperatur soll Aufschluss über das magnetische Verhalten der Verbindungen geben (Abb. 3.12 bis 3.14).

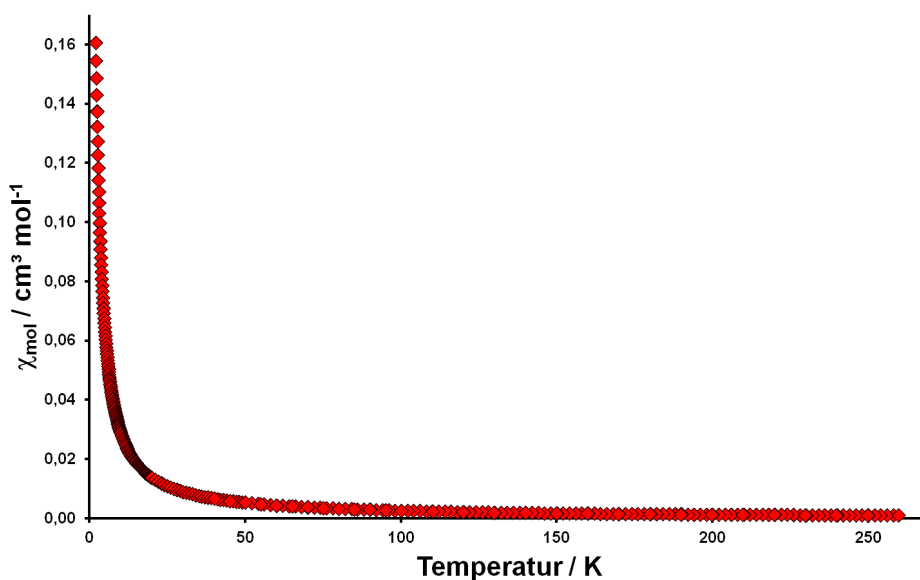


Abb. 3.12: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  von (TA)[WOCℓ<sub>4</sub>] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K.

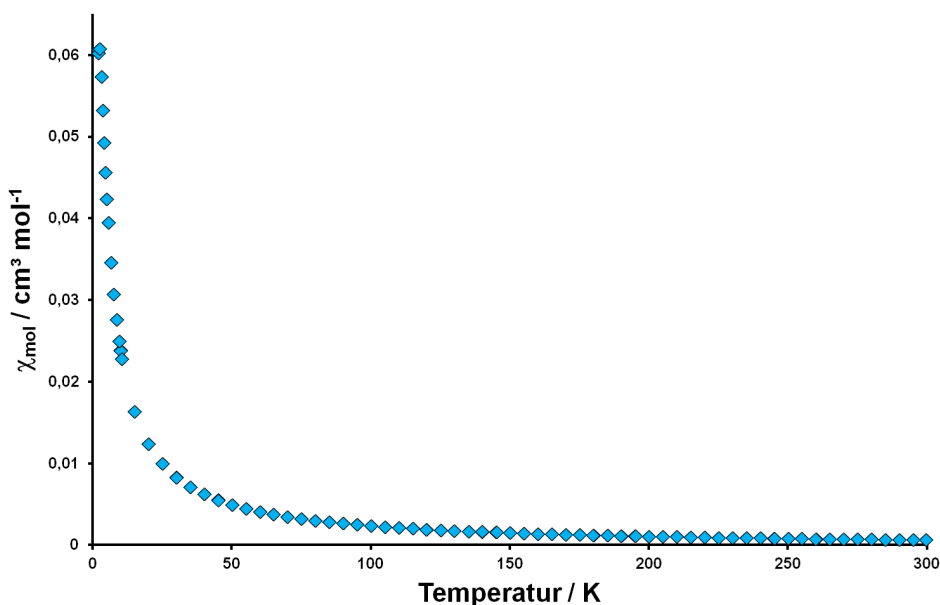


Abb. 3.13: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  von (SeA)[WOCℓ<sub>4</sub>] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K.

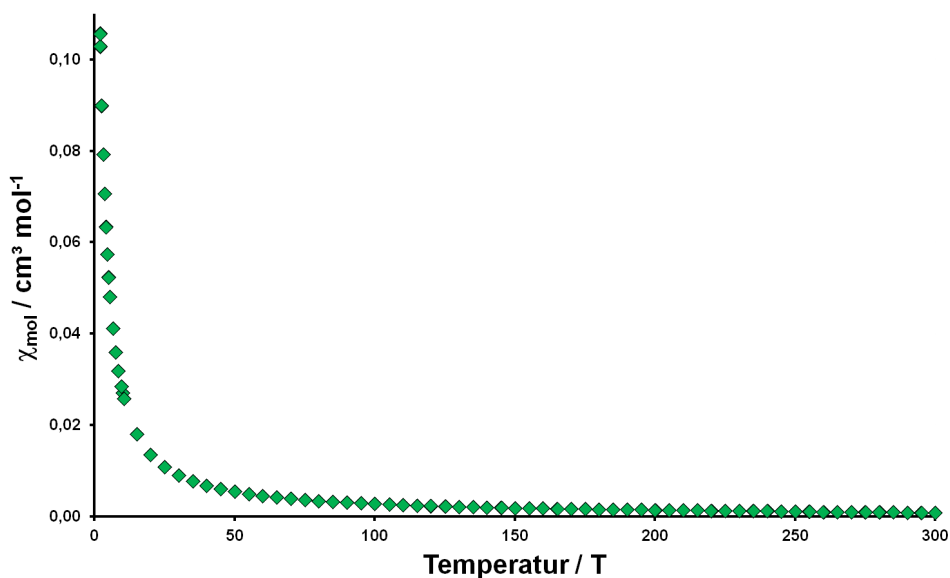


Abb. 3.14: Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität  $\chi_{mol}$  von (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K.

Die Verbindungen (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] zeigen alle paramagnetisches Verhalten. Eine Auftragung der reziproken molaren magnetischen Suszeptibilität  $1/\chi_{mol}$  ist den Abbildungen 3.15 bis 3.17 zu entnehmen.

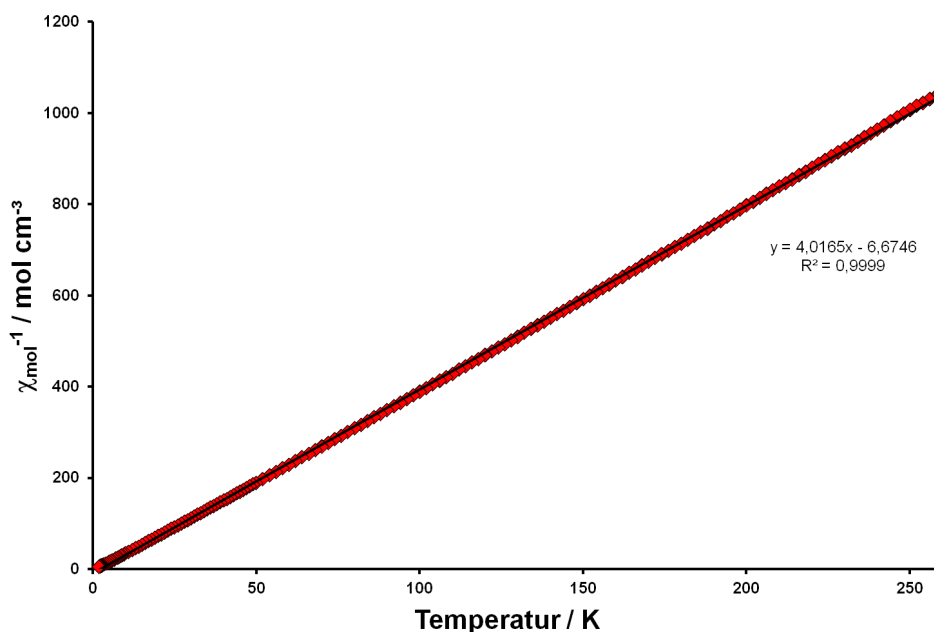


Abb. 3.15: Lineares Verhalten der  $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (TA)[WOCl<sub>4</sub>]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten.



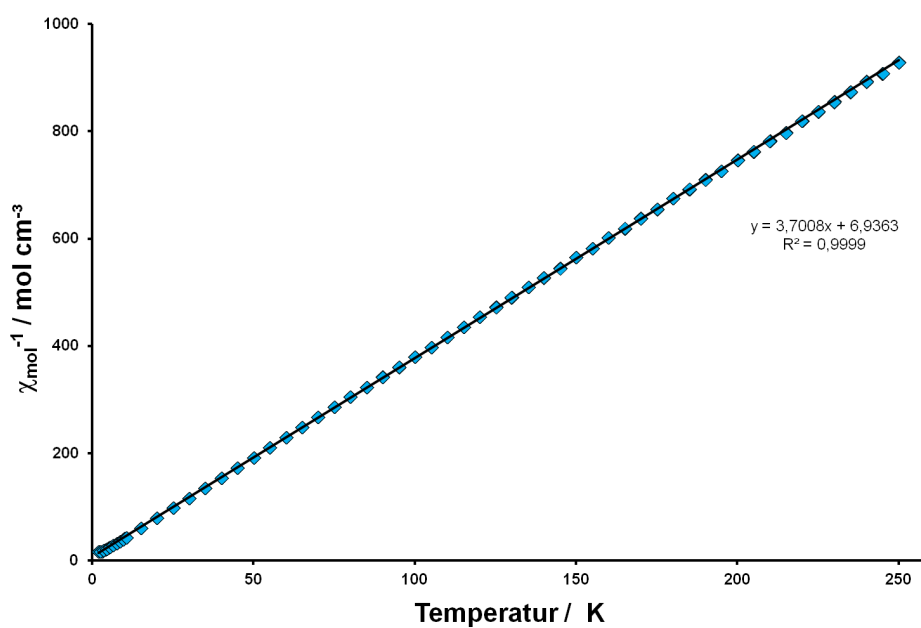


Abb. 3.16: Lineares Verhalten der  $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (SeA)[WOCl<sub>4</sub>]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten.

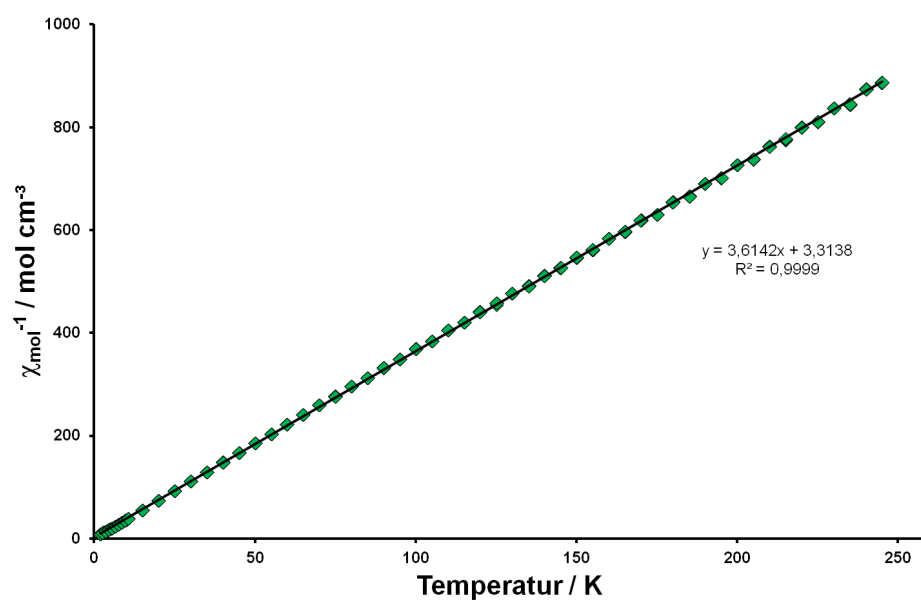


Abb. 3.17: Lineares Verhalten der  $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (PhA)[WOCl<sub>4</sub>]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten.

Aus den Steigungen der Geraden wird ein magnetisches Moment von  $\mu_{mag} = 1.41\mu_B$  für (TA)[WOCl<sub>4</sub>],  $\mu_{mag} = 1.47\mu_B$  für (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] und  $\mu_{mag} = 1.48\mu_B$  für (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] errechnet. Diese Werte sind kleiner als der Erwartungswert  $\mu_{mag} = 1.73\mu_B$  für ein freies Elektron, welcher aus der Gleichung  $\mu_{mag} = 2\sqrt{S(S+1)}$  mit  $S = 1/2$  berechnet werden kann. Ein kleineres magnetisches Moment wird aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung im Wolfram-Atom erwartet und bereits in anderen Verbindungen mit Wolfram in der Oxidationsstufe +V beobachtet (Te<sub>6</sub>[WOCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)<sup>[80]</sup>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NW(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub><sup>[87]</sup>).

Die Extrapolation der Geraden ergeben Curie-Weiss-Temperaturen von  $\Theta = 1.66\text{K}$  für (TA)[WOCl<sub>4</sub>],  $\Theta = -1.87\text{K}$  für (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] und  $\Theta = -0.91\text{K}$  für (PhA)[WOCl<sub>4</sub>]. Da diese Werte alle sehr nahe bei 0K liegen, sind magnetische Modelle mit anti- oder ferromagnetischer Wechselwirkungen spekulativ. Falls tatsächlich schwache Wechselwirkungen existieren, können diese durch die Ausrichtung der magnetischen Momente in den Strängen erklärt werden. Besitzt jedes Elektron der Wolfram-Atom eines Anionen-Stranges die selbe Ausrichtung, also entweder +1/2 oder -1/2, sind die Stränge für sich ferromagnetisch (Abb. 3.18). Die Stränge, die in +c verlaufen, besitzen alle einen Spin von +1/2 und die, die in -c verlaufen einen Spin von -1/2. Bei einer Gleichverteilung der Stränge, läge eine antiferromagnetisch Wechselwirkungen zwischen den Strängen vor. Dominiert eine Ausrichtung, würde eine ferrimagnetische Wechselwirkung vorherrschen.

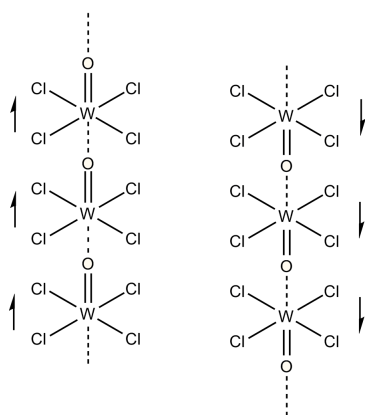


Abb. 3.18: Mögliche Ausrichtung des freien Elektrons am Wolfram-Atom innerhalb benachbarter [WOCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Stränge.

Bereits im Kapitel zuvor wurde beschrieben, dass die freien Elektronen der Wolfram-Atome mit den Elektronen der Radikalkationen wechselwirken können, sofern der Cl-Ch-Abstand zwischen Strang und Stapel kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Chlor- und Chalkogen-Atoms ist. In den (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]-Verbindungen

ist dies der Fall. Demzufolge können die Spins innerhalb eines Stranges alternierend aufgrund von Wechselwirkungen zum Kationen-Stapel vorliegen. Die alternierende Anordnung würde eine antiferromagnetische Wechselwirkung erklären.

Die magnetischen Messungen zeigen jedoch, dass die Substanzen fast ausschließlich paramagnetisch sind. Da das magnetische Moment kleiner als der Erwartungswert für ein freies Elektron ausfällt, wird davon ausgegangen, dass die Radikalkationen spingepaart vorliegen und somit keinen Anteil am Paramagnetismus haben. Das freie Elektron befindet sich dementsprechend am Wolfram-Atom, das in der Oxidationsstufe +V vorliegt. Anhand der Oxidationsstufe des Wolframs kann die Ladung des  $[\text{WOCl}_4]$ -Anions deutlich als -1 und die des Kations als +1 bestimmt werden. Die magnetischen Messungen lassen somit die Zuordnung einer Ladungsverteilung für die Substanzfamilie  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  zu.

### 3.1.5 Leitfähigkeitsmessungen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Jeweils 20 mg - 30 mg einer Probe der Substanzen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] wurden zu Presslingen verarbeitet und bei einer Spannung von 0.5 V (ChA = TA) bzw. 0.1 V (ChA = SeA, PhA) im Temperaturbereich 300 K - 380 K mit der Zwei-Punkt Methode vermessen. Die Probe durchlief mehrere Temperaturzyklen, inklusive Aufheiz- zum Abkühlphasen. Zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit ist eine definierte Probengeometrie vonnöten, bestehend aus der Länge der Probe  $l$  und dem Querschnitt  $A$ , in diesem Fall den Abmessungen eines Zylinders. Der Kehrwert der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  entspricht dem spezifischen Widerstand  $\rho$ .

$$\rho = \frac{1}{\sigma}$$

Der spezifischen Widerstand ist definiert als:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l}$$

$R$  entspricht dem elektrischen Widerstand und ist bei einer Gleichverteilung der Stromdichte über den gesamten Querschnitt  $A$  gültig.

Die Auftragung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  gegen die Temperatur  $T$  ergibt bei allen drei Verbindungen einen exponentiellen Abfall der Kurve (Abb. 3.19 - 3.21). Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter. Anhand der Graphen können die spezifischen Leitfähigkeiten berechnet werden.

Tabelle 3.4: Angaben der spezifischen Leitfähigkeiten der (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]-Verbindungen (mit ChA = TA, SeA, PhA) in  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei 298 K und 373 K.

(ChA)[WOCl <sub>4</sub> ]	$\sigma_{298K}$	$\sigma_{373K}$
(PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]	$2.58 \cdot 10^{-3}$	$2.64 \cdot 10^{-2}$
(TA)[WOCl <sub>4</sub> ]	$1.89 \cdot 10^{-6}$	$3.79 \cdot 10^{-5}$
(SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]	$7.37 \cdot 10^{-8}$	$2.91 \cdot 10^{-6}$

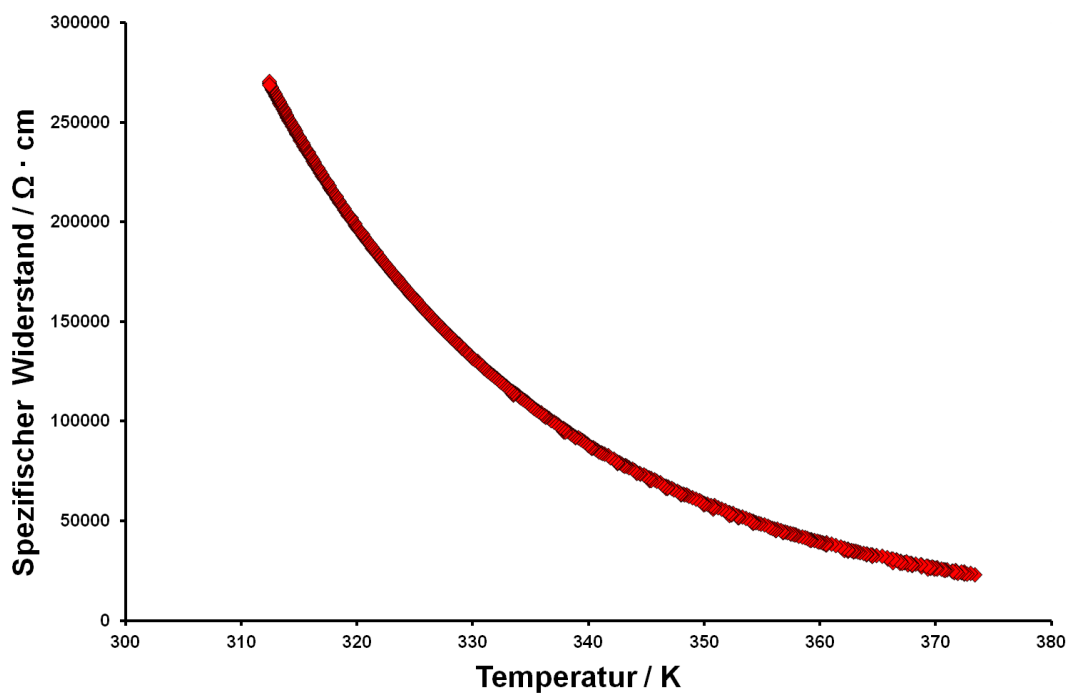


Abb. 3.19: Auftragung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  gegen die Temperatur  $T$  von (TA)[WOCl<sub>4</sub>]. Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter.

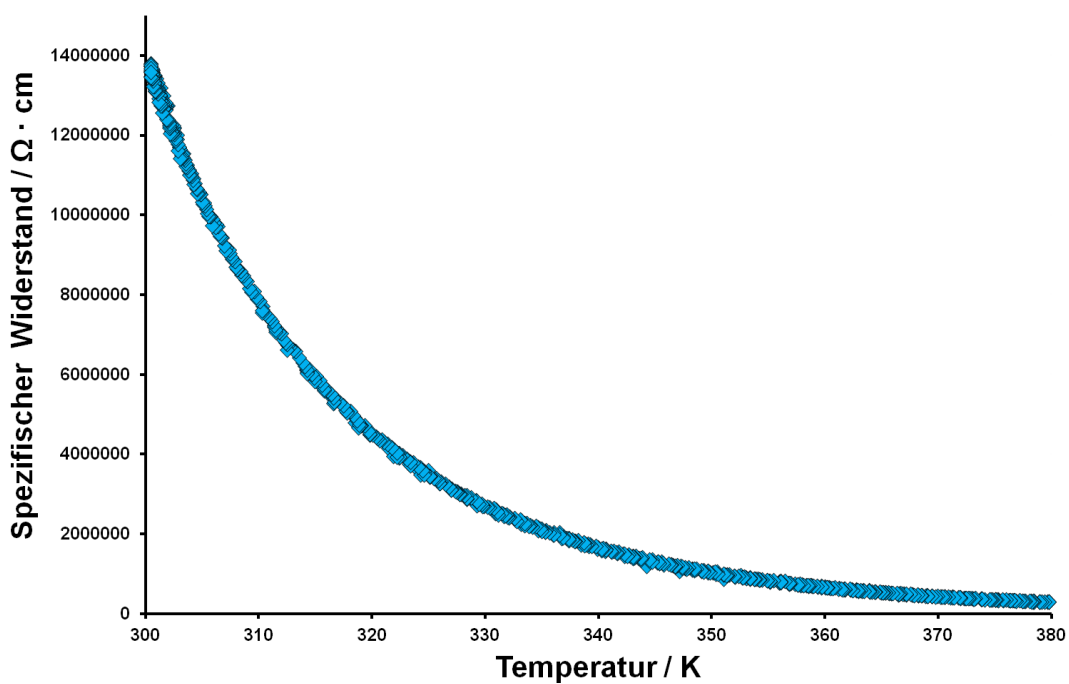


Abb. 3.20: Auftragung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  gegen die Temperatur  $T$  von (SeA)[WOCl<sub>4</sub>]. Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter.

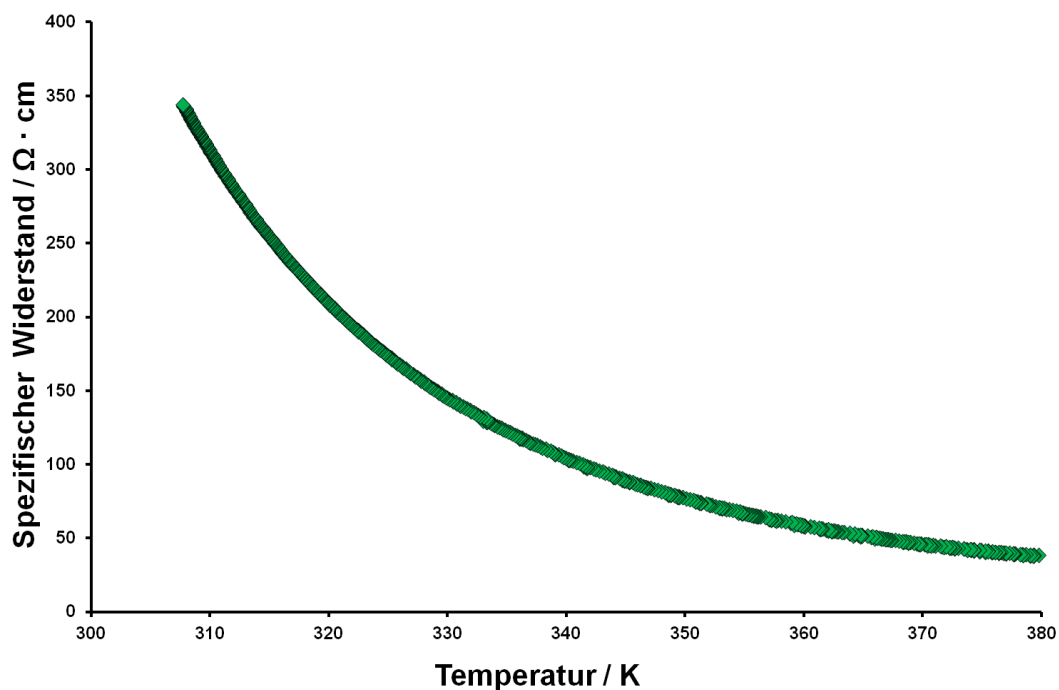


Abb. 3.21: Auftragung des spezifischen Widerstandes  $\rho$  gegen die Temperatur  $T$  von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$ . Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter.

Alle Verbindungen sind mittelmäßige Halbleiter. Eine gewisse Tendenz kann aus den Werten herausgelesen werden. Die Leitfähigkeit sinkt von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  über  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  nach  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . Dieses Verhalten lässt sich über eine unterschiedliche starke Paarbildung in der Reihe der Chalkogenanthrenyl-Ionen erklären. Die Paarbildung ist am stärksten beim Selenanthren, mittelstark beim Thianthren und am schwächsten beim Phenoxathiin. Starke Dimer-Bildung bedingt jedoch das höchste Maß an Elektronenlokalisierung. Damit stehen weniger bzw. weniger bewegliche Elektronen für den Ladungstransport zu Verfügung. Beim Phenoxathiin ist offenbar die Paarbildung am schwächsten, die Leitfähigkeit entlang der Stapel aus Chalkogenanthrenyl-Ionen am höchsten. Diese Vorstellungen sollen durch Quantenchemische Rechnungen unterstützt werden (Kapitel 3.1.6).

Eine Auftragung nach ARRHENIUS von  $-\ln(1/R)$  gegen  $1/T$  ergibt aus den Messdaten Geraden. Aus der Steigung dieser Geraden kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnet und somit die Bandlücke  $E_{gap}$  der Halbleiter bestimmt werden.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{k_B T}}$$

Die Gleichung enthält die temperaturabhängige elektrische Leitfähigkeit  $\sigma(T)$ , die Aktivierungsenergie  $E_A$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$ . Für Eigenhalbleiter gilt zudem:

$$E_{gap} = 2 \cdot E_f \quad E_f = \frac{E_{gap}}{2}$$

$E_f$  ist das Fermi-niveau und liegt bei Eigenhalbleitern zwischen Valenz- und Leitungsband. Daraus resultiert:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_{gap}}{2k_B T}}$$

Durch logarithmieren und umformen dieser Gleichung wird Folgendes erhalten:

$$\ln\left(\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}\right) = -\frac{1}{T} \cdot \frac{E_{gap}}{2k_B} \quad \ln\left(\frac{\sigma(T)}{\sigma_0}\right) = \ln\left(\frac{1}{R}\right)$$

$$-\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{E_{gap}}{2k_B}$$

Die Steigung der Geraden  $m$  entsprechen  $\frac{E_{gap}}{2k_B}$ , sodass die Bandlücke gemäß folgender Gleichung berechnet werden kann:

$$E_{gap} = 2 \cdot m \cdot k_B$$

In den Abbildungen 3.22 - 3.24 sind die Arrhenius-Auftragungen der Verbindungen (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] für eine Abkühlphase gezeigt.

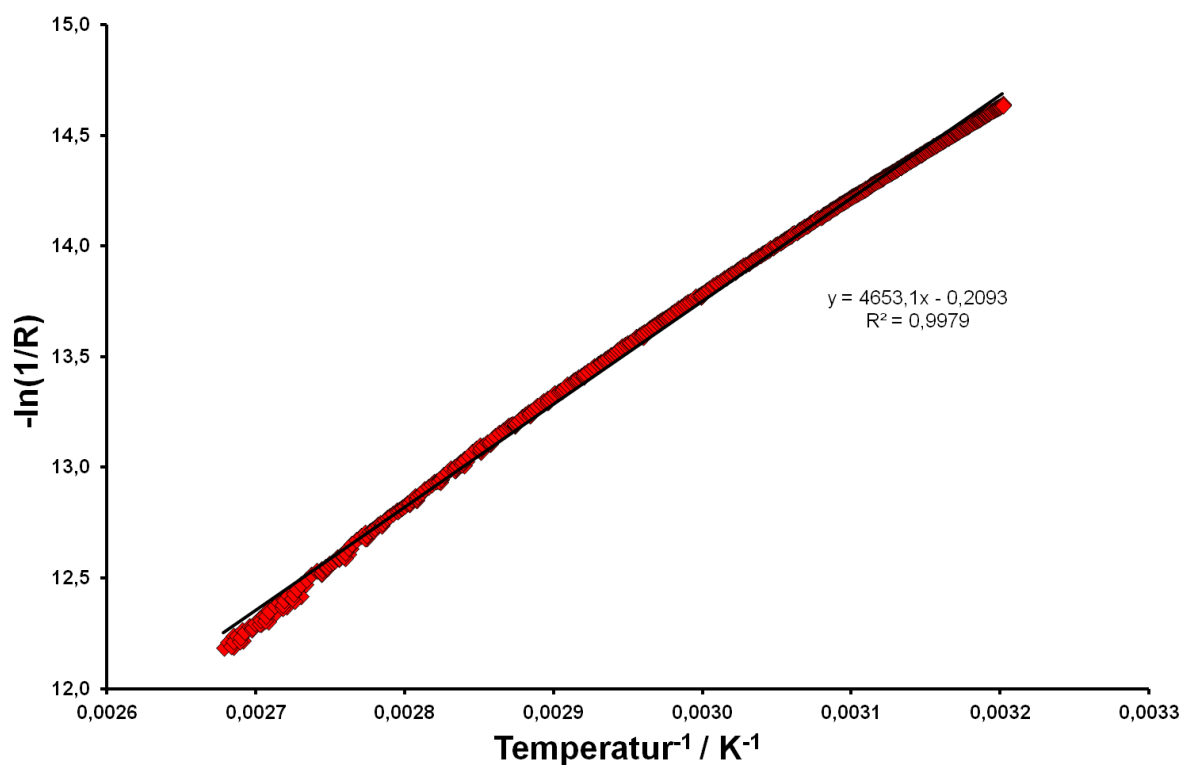


Abb. 3.22: Arrhenius-Auftragung von  $-\ln(1/R)$  gegen  $1/T$  von (TA)[WOCl<sub>4</sub>] mit eingezeichneten Ausgleichsgeraden.

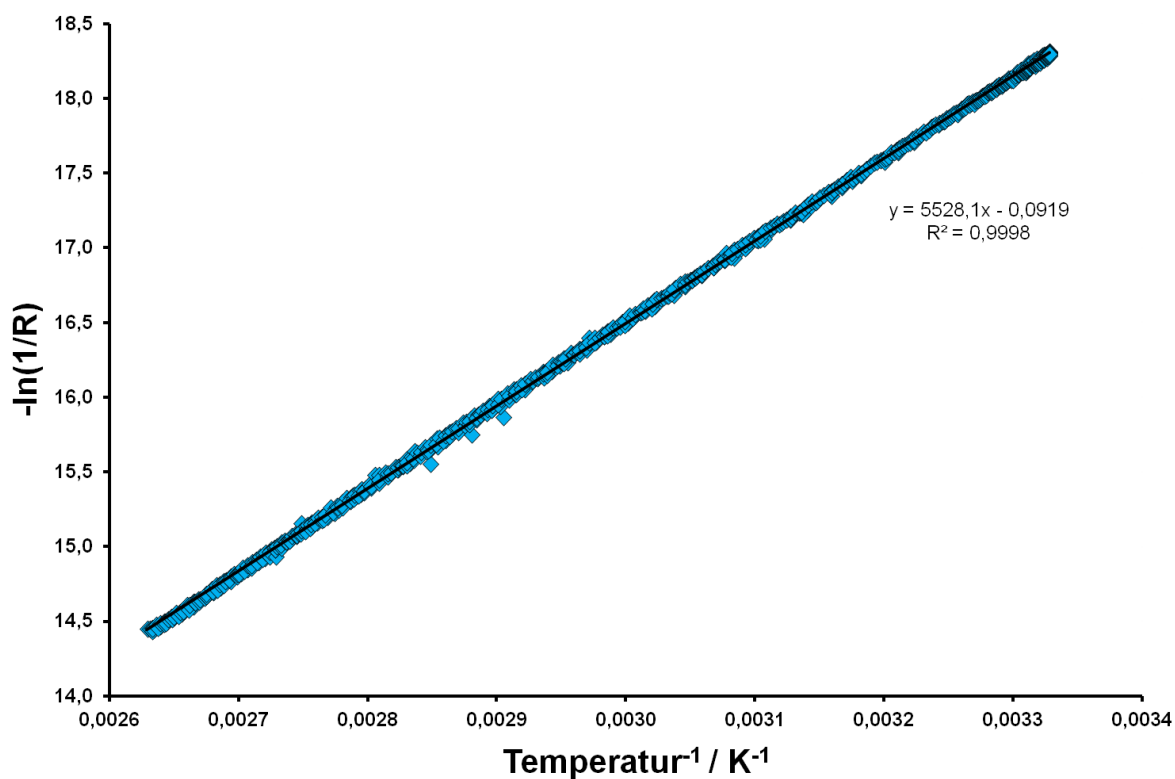


Abb. 3.23: Arrhenius-Auftragung von  $-\ln(1/R)$  gegen  $1/T$  von (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] mit eingezeichneten Ausgleichsgeraden.



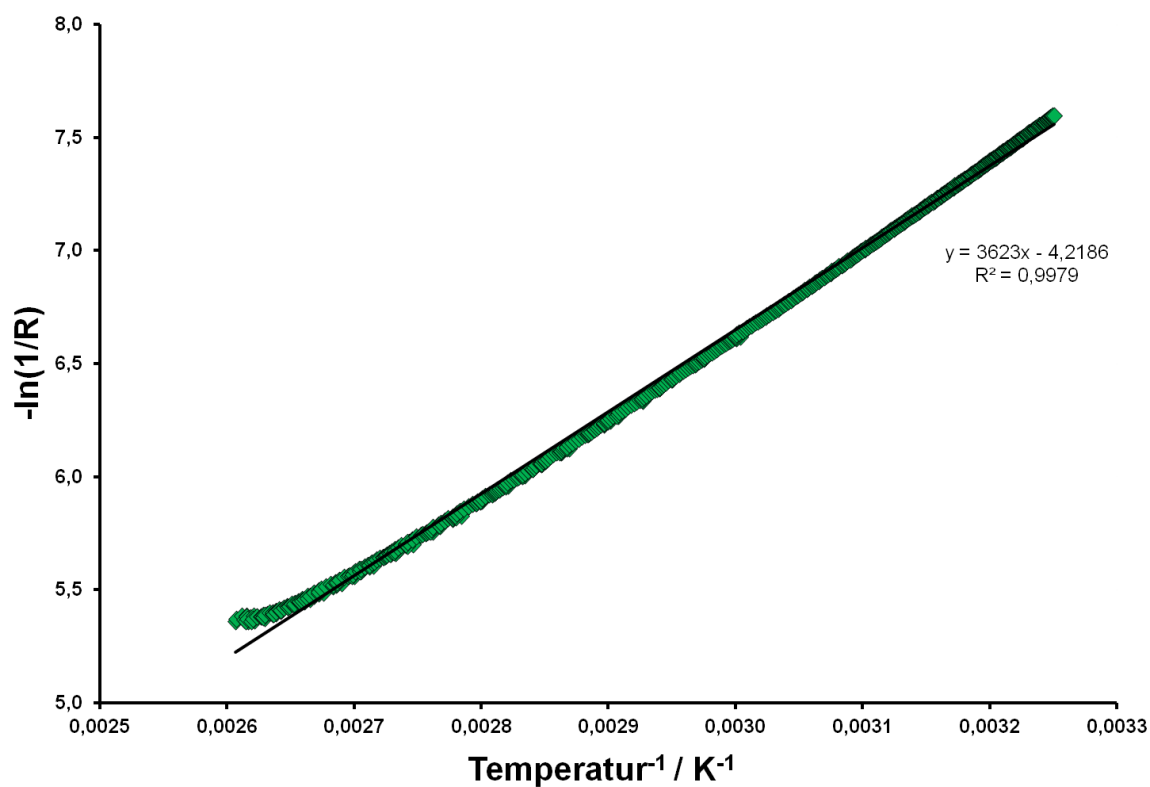


Abb. 3.24: Arrhenius-Auftragung von  $-\ln(1/R)$  gegen  $1/T$  von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  mit eingezeichneter Ausgleichsgeraden.

Mit  $k_B = 8.617 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{\text{K}}$  werden Bandlücken von 0.6217(11) eV für  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$ , 0.8019(16) eV für  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  und 0.9528(7) eV für  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$  erhalten. Die Bandlücken bestätigen das Halbleiterverhalten.

### 3.1.6 Quantenchemische Rechnungen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>]

Die Messungen der Leitfähigkeit haben ergeben, dass diese von (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] über (TA)[WOCl<sub>4</sub>] nach (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] abnimmt. Das Ergebnis geht wahrscheinlich einher mit der Stärke der Dimeren-Bildung. Je stärker die Elektronen am Chalkogenanthrenium-Kation zu einem Dimer gepaart sind, desto schwächer ist die resultierende Leitfähigkeit und desto größer die Bandlücke. Entsprechend dieser Daten sind die Dimere in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] am stärksten und in (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] am schwächsten. Die Stärke der Dimerisierung kann anhand der Ch–Ch-Abstände im Dimer bestimmt werden. In (TA)[WOCl<sub>4</sub>] beträgt der Ch–Ch-Abstand 3.06 Å und in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] 3.09 Å. Beide Abstände stammen aus den kristallographischen Daten. Werden die Werte in Relation zu der Summe der Van-der-Waals-Radien zweier Schwefel- (3.60 Å) und Selen-Atome (3.80 Å) gesetzt, wird bestätigt, dass die Dimere in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] am stärksten sind. Da von (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] keine kristallographischen Daten erfasst werden konnten, ist eine Bestimmung der Ch–Ch-Abstände und somit eine Einordnung der Dimeren-Stärke nicht möglich. Aufgrund dessen sollen Quantenchemische Rechnungen quantitative belegen, ob die Theorie hinter der Stärke der Dimeren-Bildung und der daraus resultierenden Leitfähigkeit konform ist.

Den durchgeführten Quantenchemischen Rechnungen mit dem Ebene-Welle-Programm VASP<sup>[88]</sup> liegt die Dichte-Funktional-Theorie<sup>[89,90]</sup> (DFT) zugrunde unter Verwendung des gradientenkorrigierten (GGA, **g**eneralized **g**radient **a**pproximation) Austausch-Korrelationsfunktionals PBE<sup>[92]</sup> (nach Perdew, Burke und Ernzerhof). Dieses enthält Anpassungsparameter für abstrakte Modellsysteme, die die Inhomogenität von Ladungsverteilungen berücksichtigen. Da besonders bei organischen bzw. aromatischen Systemen die Van-der-Waals-Wechselwirkungen einen großen Beitrag zur Bindungsenergie leisten, wurde zusätzlich die Dispersionskorrektur D3 von Grimme<sup>[91]</sup> verwendet. Die *cutoff*-Energie, welche die Größe des Basissatzes an ebenen Wellen definiert, betrug 650 eV.

Für die Verbindung (PhA)[WOCl<sub>4</sub>] wurden zwei verschiedene Rechnungen durchgeführt. Zum einen mit Phenoxathiin-Molekülen, die im Dimer so angeordnet sind, dass jeweils die Schwefel- und Sauerstoff-Atome übereinander liegen und zum anderen der umgekehrte Fall, dass die Schwefel- über den Sauerstoff-Atomen liegen. Die erste Variante mit S–S- und O–O-Bindungen ist um 0.124 eV (12 kJ mol<sup>−1</sup>) stabiler als die zweite mit S–O-Bindungen. Als Ch–Ch-Abstände wurden 3.54 Å für S–S und 3.61

Å für O–O errechnet. Für den Fall eines Schwefel- über einem Sauerstoff-Atom wurde ein S–O-Abstand von 3.71 Å erhalten. Für die spätere Betrachtung der relativen Abstände und der daraus resultierenden Dimeren-Stärke wird die Variante mit den S–S- und O–O-Bindungen bevorzugt. Der S–S-Abstand in (TA)[WOCl<sub>4</sub>] beträgt 3.39 Å (kristallographisch: 3.06 Å) und der Se–Se-Abstand in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>] 3.58 Å (kristallographisch: 3.09 Å). In Abbildung 3.25 sind die berechneten Strukturen der Dimere aus den Verbindungen (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = PhA, TA, SeA) dargestellt.

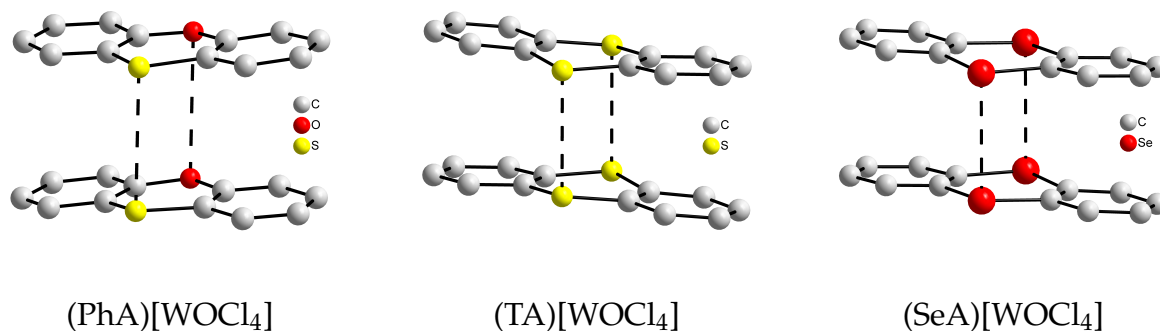


Abb. 3.25: Berechnete Strukturen der Chalkogenanthren-Dimere in den Verbindungen (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = PhA, TA, SeA).

Die berechneten Abstände sind deutlich länger als die aus den kristallographischen Daten, sodass nur eine quantitative Abschätzung durchgeführt werden kann. Werden die Ch–Ch-Abstände in Relation zu der Summe der Van-der-Waals-Radien gesetzt, wird folgende Entwicklung deutlich:

	(PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]	(TA)[WOCl <sub>4</sub> ]	(SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]
Leitfähigkeit	kleiner →		
Bandlücke	größer →		
Relativer Ch–Ch-Abstand	kleiner →		
Stärke der Paarbildung	größer →		

Die Ergebnisse der Quantenchemischen Rechnungen bestätigen, dass die Leitfähigkeit einher mit der Stärke der Paarbildung geht. Je stärker die Elektronen im Dimer gebunden sind, desto größer ist die Bandlücke und desto niedriger die Leitfähigkeit. Die Tendenz des Verlaufs der Leitfähigkeit ist somit auch anhand der homologen Reihe der Chalkogen-Atome ersichtlich. Je schwerer das Chalkogen-Atom, desto niedriger die Leitfähigkeit.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Reaktionsverhalten der Chalkogenanthrene Thi-anthren (TA), Selenanthren (SeA) und Phenoxathiin (PhA) gegenüber Lewis-sauren Metallhalogeniden der Summenformel  $MX_5$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) und  $WOCl_4$  untersucht. Neben Gasphasenreaktionen wurden auch solvothermale Reaktionen in Dichlormethan ( $CH_2Cl_2$ ), Dibrommethan ( $CH_2Br_2$ ) und Chloroform ( $CHCl_3$ ) durchgeführt. Die entstandenen Verbindungen wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen untersucht.

Neben den neutralen Komplexen, in denen das Chalkogenanthren-Molekül monodentat über eins der beiden Chalkogen-Atome, im Falle des Phenoxathiins über das Schwefel-Atom, am Lewis-sauren Metall-Atom koordiniert, wurden auch Radikalkationen der Chalkogenanthrene erhalten. Die Radikalkationen waren hauptsächlich in solvothermalen Synthesen zugänglich. Ausschlaggebend war das erhöhte Oxidationspotentials der Kombination aus Lewis-sauren Metallhalogeniden und Lösungsmittel ( $CH_2Cl_2$ ,  $CH_2Br_2$  und  $CHCl_3$ ). Die Reaktionszwischenstufen, Addukte aus Chalkogenanthren und Lösungsmittel, wurden auf dem Weg zum Radikalkation abgefangen und untersucht. Der von H. BOCK et al. vorgeschlagene Mechanismus<sup>[75]</sup>, der Abstraktion eines Chlorid-Ions vom Lösungsmittel durch das Metallhalogenid und anschließender Oxidation des Chalkogenanthrens durch das  $CHCl_2^+$ -Ion konnte bestätigt werden.

Der Vorteil bei den in dieser Arbeit vorgestellten Synthesen sind die milden Reaktionsbedingungen bei Temperaturen zwischen 50 °C - 120 °C. In vielen Fällen diente das Erwärmen ausschließlich der Beschleunigung der Reaktion; Verbindungsbildung wurden schon bei Raumtemperatur beobachtet.

Die Gasphasenreaktionen zwischen Chalkogenanthrenen und Metallpentahalogeniden führte zur Bildung neutraler Chalkogenanthren-Komplexe. Die Verbindungen weisen alle das selbe zentrale Bauelement auf (Abb. 4.1a), sind aber durch die Anordnung der Komplexe im Kristall unterscheidbar, wodurch eine Unterteilung in Gruppen

jeweils isotyper Strukturen vorgenommen werden konnte.

Durch Zugabe eines Lösungsmittels der Reihe  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CHCl}_3$  zum Reaktionsansatz werden ionische Chalkogenanthren-Verbindungen der Zusammensetzung  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6] \cdot x \text{CH}_2\text{X}_2$  (mit  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA, SeA, PhA}$ ;  $x = 0, 1$ ) und  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA, SeA, PhA}$ ) erhalten (Abb. 4.1b und c). Das Lewis-saure Metallhalogenid abstrahiert ein Halogenid-Ion vom jeweiligen Lösungsmittel, ein  $[\text{MX}_6]^-$ -Anion und ein Kation ( $\text{CH}_2\text{X}^+$ - bzw.  $\text{CHCl}_2^+$ ) werden gebildet. Das Kation wird von einem der beiden Chalkogen-Atome des Chalkogenanthrens gebunden, sodass am Ch-Atom eine trigonal-pyramidale Koordination auftritt.

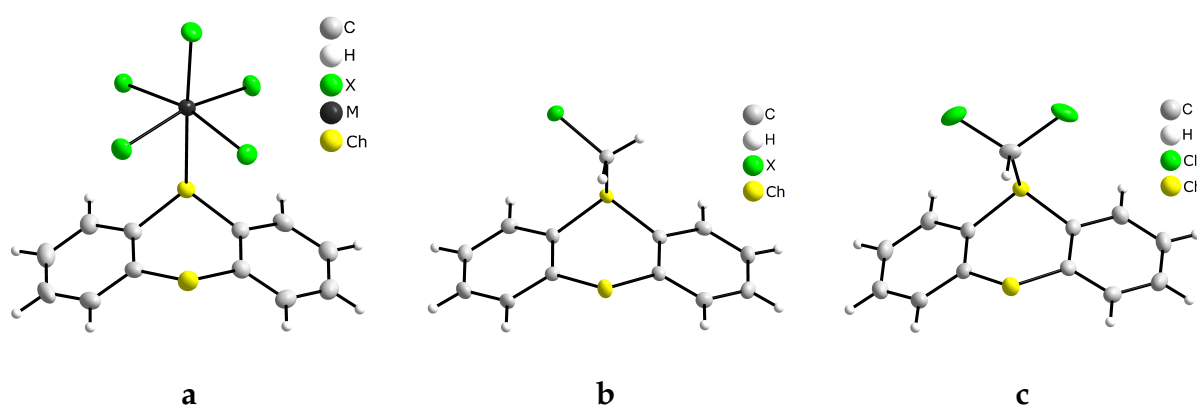


Abb. 4.1: Die Struktur der zwölf isostrukturellen Komplexe  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (Abb. a, mit  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA, SeA, PhA}$ ), der  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ - (Abb. b) und  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2]^+$ -Kationen (Abb. c) in den elf isostrukturellen  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ - und sechs isostrukturellen  $[\text{ChA}-\text{CHCl}_2][\text{MCl}_6]$ -Verbindungen (mit  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA, SeA, PhA}$ ).

Die  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen beweisen eine von H. BOCK et al. im Jahr 1994 aufgestellte Hypothese zur Deutung der hohen Oxidationskraft von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AlCl}_3$ -Gemischen. Gemäß dieses Vorschlags sollte sich intermediär  $[\text{CH}_2\text{Cl}^+][\text{AlCl}_4^-]$  bilden, wobei das  $\text{CH}_2\text{Cl}^+$ -Kation das Oxidationsmittel darstellt. Durch die Anwesenheit der Chalkogenanthrene werden dieses Kationen abgefangen.

In geringer Ausbeute wird auch die Bildung von Radikalionensalzen  $(\text{ChA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb, Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA, SeA}$ ) beobachtet. Abhängig vom Chalkogenanthren bilden die Radikalionensalze unterschiedliche Strukturen aus. Das Thianthrenyl-Radikalkation liegt isoliert vor, das Selenanthrenyl-Radikalkation in Paaren (Abb. 4.2), dessen  $\text{Se} \cdots \text{Se}$ -Abstände 3.20 Å betragen. Isolierte Chalkogenanthrenyl-Kationen sind bisher

nicht in der Literatur bekannt. Die solvothermalen Synthesen haben gezeigt, dass die Kombination aus Metallpentahalogenid und halogenhaltiges Lösungsmittel ein gutes Ein-Elektronen-Oxidationssystem darstellen.

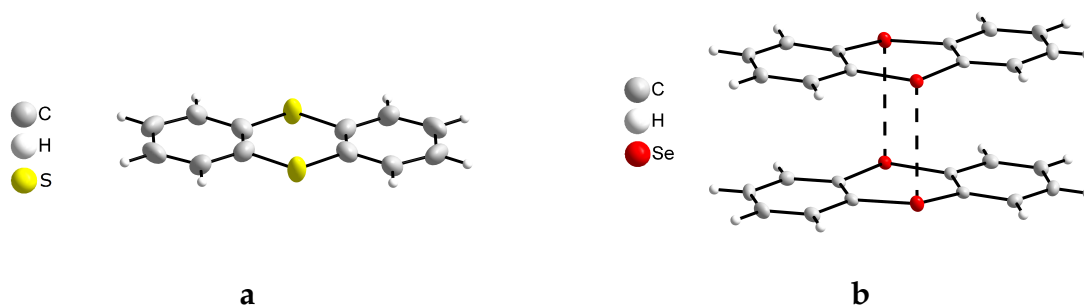


Abb. 4.2: Die Struktur der isolierten (TA)<sup>+</sup>-Kationen (Abb. a) und dimeren (SeA)<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Kationen (Abb. b) in den vier Radikalionensalzen (ChA)[MCl<sub>6</sub>] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA).

Durch unbeabsichtigtes Eintragen von Sauerstoff in die solvothermalen Synthesen wurden Halogenidooxidometallate der Zusammensetzung [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>], [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] und [ChA–CH<sub>2</sub>X]<sub>2</sub>[M<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA) gefunden (Abb. 4.3). Als Quelle des Sauerstoffs wurden Oxidtrihalogenide in den Pentahalogeniden ausgemacht, die sich durch Sublimation nur schwer abtrennen lassen.

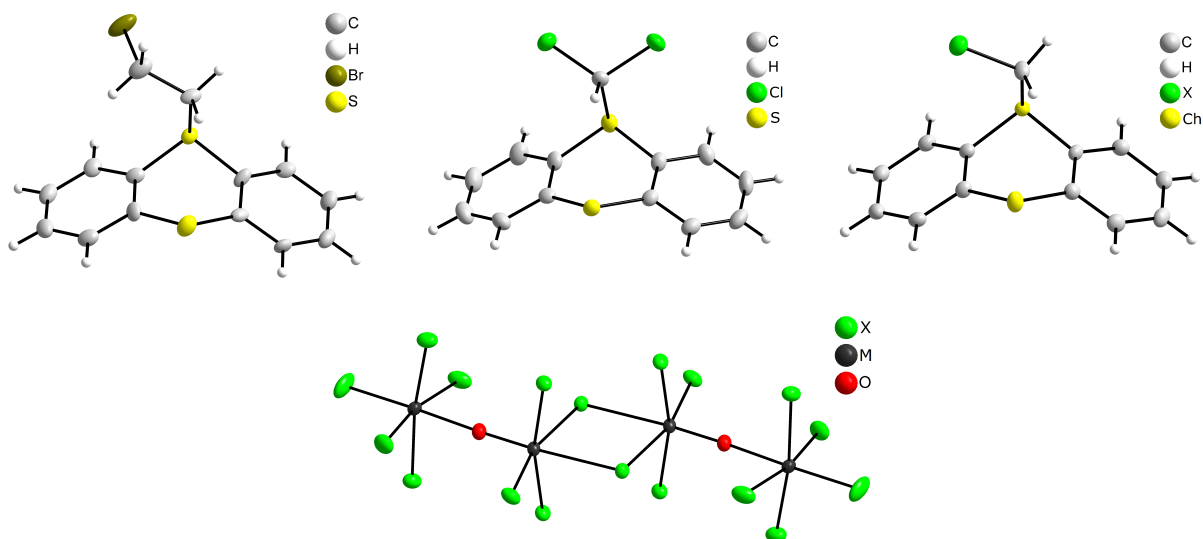


Abb. 4.3: Die Struktur der Kationen [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sup>+</sup>, [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [ChA–CH<sub>2</sub>X]<sup>+</sup> und des Anions [M<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>18</sub>] in den Verbindungen [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>], [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>], [ChA–CH<sub>2</sub>X]<sub>2</sub>[M<sub>4</sub>O<sub>2</sub>X<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA).

Die Umsetzungen der Chalkogenanthrene mit  $\text{WOCl}_4$  führt ebenfalls zur Ausbildung von Radikalkationen in Verbindungen des Typs  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  ( $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ). Diese liegen in Dimeren vor, die zu eindimensionalen Stapeln angeordnet sind. Das Anion besteht aus polymeren  $^\infty_1[\text{WOCl}_4^-]$ -Strängen, verknüpft über assoziative  $\text{W} \cdots \text{O}$ -Bindungen. In den Strukturen liegen Fehlordnungen der Ch- und W-Atome vor, die einer Verzwilligung der Kristalle entstammt und zu einer unterschiedlichen Anordnungen der Kationen-Stapel und Anionen-Stränge in der Struktur führt (Abb. 4.4).

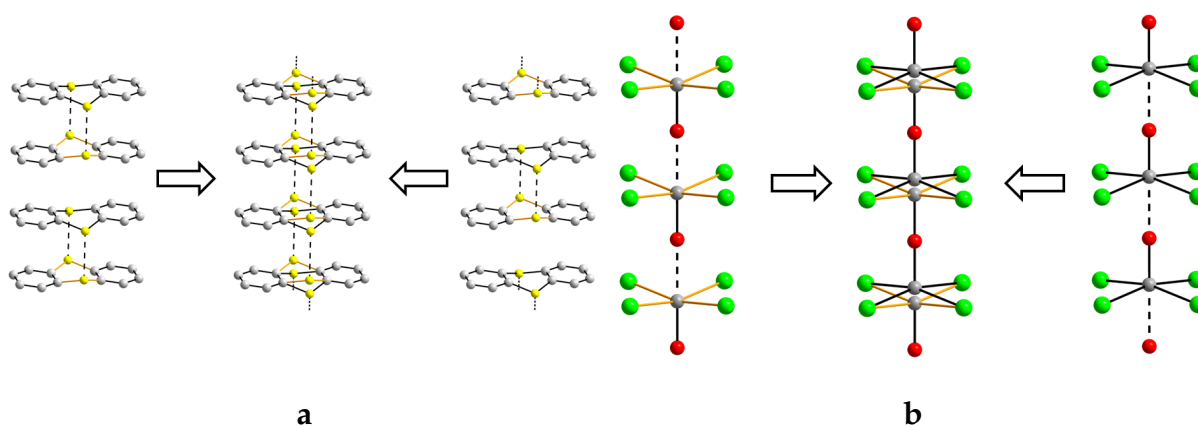


Abb. 4.4: Darstellung der Kationen-Stapel (Abb. **a**, außen) und der Anionen-Stränge (Abb. **b**, außen) und die jeweils überlagerte Anordnung (Abb. **a** und Abb. **b**, jeweils Mitte) in den Strukturen von  $(\text{ChA})[\text{WOCl}_4]$  (mit  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ).

Die Ch–Ch-Abstände betragen  $3.06 \text{ \AA}$  in  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  und  $3.09 \text{ \AA}$  in  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . Von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  sind nur die Zellparameter bekannt. Die W–Cl-Abstände sind mit  $2.34 \text{ \AA} - 2.36 \text{ \AA}$  im  $[\text{WOCl}_4]^-$ -Anion länger als im  $\text{WOCl}_4$  ( $2.28 \text{ \AA}$ ) und durch die Reduktion des Wolframs von +VI nach +V erklärbar. Magnetischen Messungen zeigen Paramagnetismus von einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit und bestätigen die Oxidationsstufe +V für ein W-Atom. Die drei Substanzen sind Halbleiter, wobei die spezifische Leitfähigkeit von  $(\text{PhA})[\text{WOCl}_4]$  über  $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$  nach  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$  sinkt. Dies geht einher mit der Stärke der Dimeren-Bildung zwischen den Chalkogenanthrenyl-Radikationen. Quantenchemische Rechnungen unterstützen das Modell der abnehmenden Bindungsstärke in der Reihe Se–Se, S–S, S–O und die Zunahme der Elektronen-Delokalisation in dieser Reihe.

## Ausblick

Die Möglichkeiten, durch Redoxreaktionen mit den Chalkogenanthrenen zu neuen Substanzklassen zu gelangen, sind noch lange nicht ausgeschöpft. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass eine Oxidation des Chalkogenanthrens auch ohne den Zusatz eines Lösungsmittels funktioniert, sofern der Reaktionspartner, in diesem Falle  $\text{WOCl}_4$ , reduzierbar ist. Bisher wurden Radikalkationen der Chalkogenanthrene in den Strukturen lediglich als Dimere oder Trimere gefunden<sup>[63–65]</sup>. Diese Anordnung führt aber nur zu Halbleiterverhalten. Damit eine metallische Leitfähigkeit vorliegt, müssen die Radikalkationen in äquidistanten Stapeln angeordnet sein. Dennoch bieten sich noch eine Vielzahl an Reaktionen, die untersucht werden können.

Statt der Chalkogenanthrene können deren Derivate verwendet werden, vor allem solche mit elektronenreichen Substituenten, die einen +M-Effekt auf das Ringsystem ausüben, sodass die Oxidation vereinfacht wird. Zwei Beispiele für solche Derivate sind 2,3,7,8-Tetramethoxychalkogenanthren  $\text{ChA}(\text{OCH}_3)_4$  und 2,3,7,8-Bis(methylenedioxy)chalkogenanthren  $\text{ChA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  (Abb. 4.5).

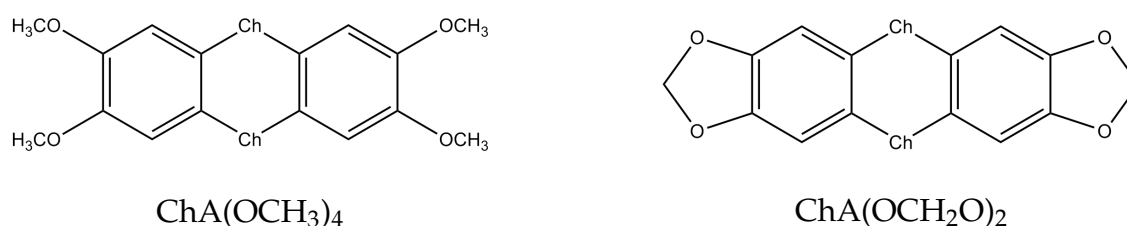


Abb. 4.5: Zwei elektronenreiche Derivate des Chalkogenanthrens.

Die Potentiale für die ein- und zweifache Oxidation der Selenanthren-Derivate betragen 0.9 V und 1.2 V für  $\text{SeA}(\text{OCH}_3)_4$  bzw. 1.0 V und 1.4 V für  $\text{SeA}(\text{OCH}_2\text{O})_2$  (E vs. SCE). Unsubstituiertes Selenanthren besitzt hingegen Potentiale von 1.3 V und 1.8 V und ist deutlich schwieriger zu oxidieren. Zusätzlich zu einer vereinfachten Oxidation der Derivate können die Sauerstoff-Atome Wechselwirkungen zu benachbarten Anionen oder Kationen-Stapeln ausüben. Neben den bisher durchgeführten Gasphasen- und solvothermalen Reaktionen ist selbstverständlich auch eine elektrochemische Umsetzung möglich. Diese Methode erleichtert die Oxidation des Chalkogenanthrens.

Zum anderen können die Metallhalogenide variiert werden. Dabei bieten sich solche an, deren Metall-Atome leicht reduziert werden können. Zur Erzeugung magnetischer Eigenschaften sind vor allem die Metallhalogenide interessant, deren Metall-Atome



noch freie Valenzelektronen aufweisen. Die in dieser Arbeit verwendeten Metallpentahalogenide der fünften Nebengruppe ( $\text{MX}_5$  mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) besitzen keine Valenzelektronen mehr, da das Metall-Atom in der höchsten Oxidationsstufe (+V) vorliegt. Neben den bereits beschriebenen Synthesen wurde versuchsweise mit anderen Metallhalogeniden experimentiert. Darunter befanden sich  $\text{BiX}_3$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ),  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{MX}_4$  (mit  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Zum Einsatz kamen wieder Gasphasen- und solvothermale Reaktionen in Dihalogenmethan. Die Bismut- und Titanhalogenide bildeten vor allem neutrale Komplexe aus, Galliumtetrachlorid sowohl neutrale Komplexe als auch Radikalkationen, die zu Dimeren angeordnet waren. Während die Zirkonium- und Hafniumtetrahalogenide ausschließlich Radikalkationen bildeten, die aber ebenfalls in Dimeren vorlagen. Die Radikalkationen wurden aber stets in lösungsmittelhaltigen Reaktionen erhalten. Das zeigt, dass bei den Metallhalogeniden, dessen Metall-Atom in der höchst möglichen Oxidationsstufe, nicht das Metall, sondern die Kombination aus Lösungsmittel und Metallhalogenid oxidierend auf das Chalkogenanthren wirkt. Alle Ergebnisse haben bisher herausgestellt, dass die Chalkogenanthrene bevorzugt Dimere ausbilden, statt äquidistante Stapel zu erzeugen und nur eine geringe Neigung zur Bildung äquidistanter Stapel haben.

## 5 Arbeitstechniken und Untersuchungsmethoden

### 5.1 Arbeitstechniken

#### 5.1.1 Schutzgas-Vakuumanlage

Zur Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen sowie dem Abschmelzen der Ampullen wurde eine Schutzgas-Vakuumanlage (Abb. 5.1) verwendet. Diese erlaubt die abwechselnde Nutzung von Argon und Vakuum. Über Schliffverbindungen können Glasgeräte, wie z.B. Ampullenrohlinge, an der Anlage angeschlossen werden.

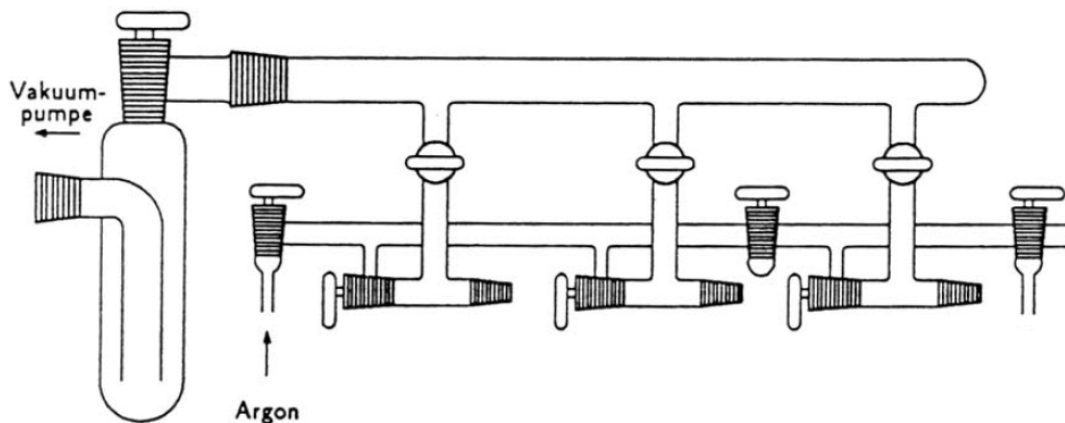


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der Schutzgas-Vakuumanlage

Das Vakuum wird mit einer Drehschieberpumpe (vacuubrand RD 4) erzeugt, die Kontrolle des Druckes erfolgt über ein Pirani-Manometer (Fa. Leybold). Zum Schutz der Vakuumpumpe vor korrosiven Gasen wurde eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle zwischen Pumpe und Anlage geschaltet. Zur Gewährleistung der Reinheit des Schutzgases wurde das Argon vor Verwendung über fünf Stufen aufgereinigt,

um Restbestandteile von Wasser, sauren Gasen ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ ), Sauerstoff und Stickstoff zu entfernen. Dabei wird das Argon über Silicagel, Kaliumhydroxid, einem Molekularsieb und Phosphorpentoxid sowie abschließend über einen  $600\text{ }^\circ\text{C}$  heißen Titanschwamm geleitet.

### 5.1.2 Ampullen

Alle Experimente wurden in evakuierten Borosilikatglas-Ampullen durchgeführt. Die Ampullen hatten eine Länge von 10 cm und einen Außendurchmesser von 12 mm. Die Wandstärke des Glases betrug 1.5 mm bei Gasphasen- und 3.5 mm bei solvothermalen Reaktionen, um dem Druck des Lösungsmittels standzuhalten. Von der Befüllung der Ampullen bis hin zur Kristallmanipulation wurde unter trockenen Bedingungen sowie unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet. Ampullen wurden aus Glasrohren gefertigt, die zunächst mittels eines Erdgas/Sauerstoffbrenners einseitig zu Halbampullen verschlossen wurden. Anschließend wurde ein NS 14-Hülsenschliff angebracht und die Halbampulle über einen Hahn an der Schutzgas-Vakuumanlage angeschlossen. Die Halbampulle wurde unter vermindertem Druck ausgeheizt, der Hahn verschlossen und in die Glovebox eingeschleust. Dort wurden die Edukte mittels eines Trichters eingefüllt, im Anschluss ausgeschleust und wieder an die Schutzgas-Vakuumanlage angeschlossen. Für eine Gasphasenreaktion reichte es, die Halbampulle bei einem Enddruck von  $5.0 \cdot 10^{-4}$  mbar auf der entsprechenden Höhe mit einem Erdgas/Sauerstoffbrenner zu verschließen. Bei der solvothermalen Variante wurde anstelle des Hahnes ein T-Übergangsstück an der Halbampulle befestigt (Abb. 5.2).



Abb. 5.2: Dickwandige Halbampulle mit T-Übergangsstück.

Dieses Übergangstück erlaubt es, ein Lösungsmittel im Argongegenstrom unter inerten Bedingungen zum Reaktionsgemisch beizugeben. Nach der Zugabe des Lösungsmittels wurde dieses von außen mit flüssigem Stickstoff zum Erstarren gebracht. Erst dann konnte die Halbampulle evakuiert und bei einem Enddruck von  $5.0 \cdot 10^{-4}$  mbar abgeschmolzen werden. Die fertigen Ampullen wurden in einem Röhrenofen leicht gegen die Horizontale geneigt und auf die entsprechende Endtemperatur erhitzt.

### 5.1.3 Öfen

Die Reaktionen wurden in elektrisch beheizbaren Röhrenöfen mit einer Länge von 15 - 20 cm und einem Innendurchmesser von 4 - 5 cm durchgeführt. Die Temperatur wurde mit einem Regler eingestellt und über ein externes Thermometer bis zur Temperaturkonstanz überwacht. Die Röhrenöfen wiesen von Innen nach Außen ein Temperaturgefälle auf, welches für Transportreaktionen genutzt werden konnte.

### 5.1.4 Handschuhkasten

Der Handschuhkasten („Glovebox“) dient dem Arbeiten unter Argonatmosphäre. Innerhalb der Glovebox können Substanzen abgewogen, in Ampullen gefüllt oder Kristalle für eine Einkristallmessung unter dem Mikroskop sortiert und ausgesucht werden. Die Qualität des Schutzgases wird durch ständige Umwälzung aufrechterhalten. Spuren von Sauerstoff werden an einem Kupferkatalysator reduziert, Reste von Wasser durch ein Molekularsieb entfernt. Die Reinheit wird mittels eines Analysators überwacht, der den Gehalt an Sauerstoff und Wasser in ppm anzeigt.

### 5.1.5 Einkristallpräparation

Nach Abschluss der Reaktion wurden ausgewählte Transportampullen in die Glovebox eingeschleust und dort geöffnet. Dies geschah durch das Aufbrechen der Ampulle an einer vorher angebrachten Sollbruchstelle mittels Glasschneiders. Nach dem Öffnen wurden vereinzelte Kristalle auf eine Petrischale gegeben und mit perfluoriertem Öl überzogen. Im Falle der solvothermalen Synthesen verlief das Entnehmen der Kristalle etwas komplexer. Die Ampullen wurden ebenfalls mit einer Sollbruchstelle versehen und in die Öffnung eines Schlenkrohres gehalten (Abb. 5.3). Durch das Schlenkrohr floss konstant Argon und die Ampulle war stets mit einem Argonpolster umgeben.

Durch diesen Umstand konnte die Ampulle mittels eines heißen Glasstabes an der Sollbruchstelle gesprengt werden, sodass der untere Teil der Ampulle mit den Kristallen im Lösungsmittel in das mit Watte bestückte Schlenkrohr fiel.



Abb. 5.3: Mit Watte befülltes Schlenkrohr zum Auffangen der unteren Ampullenhälfte mit den zu untersuchenden Kristallen.

Im Anschluss konnte unter Inertgasbedingungen das Lösungsmittel mit einer Spritze entfernt werden, ehe die Kristalle über einen langen Löffel der Ampulle entnommen werden konnten. Bevor der Löffel mit den Kristallen das Schlenkrohr verließ, wurde der Löffel mit perfluoriertem Öl überzogen und die Kristalle auf eine Petrischale überführt. Im Öl konnten die Kristalle von anhaftenden Verunreinigungen befreit und geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse unter dem Mikroskop sortiert werden.

## 5.2 Untersuchungsmethoden

### 5.2.1 Röntgenbeugung an Einkristallen

Die Strukturbestimmung der in Öl ausgesuchten Kristalle erfolgte mit einem Vierkreisdiffraktometer (Fa. Enraf-Nonius), welches mit einer Molybdän-Anode als Röntgenröhre ausgestattet war. Die emittierte Strahlung wurde monochromatisiert und betrug standardmäßig  $0.71073 \text{ \AA}$  (Mo-K $\alpha$ ). Zur Detektion der gebeugten Röntgenstrahlen wurde ein CCD-Flächendetektor (CCD = charge coupled device) mit einem Durchmesser von 95 mm verwendet. Vor jeder Messung wurde der zu vermessene Kristall auf einem Probenträger mittels eines Stickstoffstroms auf 123 K herabgekühlt. Dies hatte zwei Vorteile: Zum einen war der Kristall im Öl ausreichend vor Luft- und Feuchtigkeitseinflüssen geschützt, zum anderen erreicht das Öl eine hohe Viskosität, dass der Kristall fest im Inneren sitzt, sodass keine Positionswechsel während der Messung stattfanden.

Die Datenerfassung der Röntgenstrukturanalyse erfolgte mit dem Programm COLLECT<sup>[93]</sup>, eine Zellbestimmung mit HKL-SCALEPACK<sup>[94]</sup> und eine anschließende Datenreduktion mit HKL-DENZO<sup>[94]</sup>. Die Strukturlösung sowie -verfeinerung der ermittelten Daten erfolgte mit den Programmen SHELXS<sup>[95]</sup> und SHELXL<sup>[95]</sup> innerhalb der Benutzeroberfläche von WINGX<sup>[96]</sup>.

### 5.2.2 Magnetische Suszeptibilität

Zur Messung des magnetischen Verhaltens der ausgewählten Proben wurde ein Vibrationsmagnetometer Vibrating Sample Magnetometer (VSM, Fa. Quantum Design) verwendet. Das VSM funktioniert nach dem Induktionsprinzip. Die Probe, welche in einer Kapsel luftdicht verschlossen wurde, wird an einem Kunststoffstab zwischen zwei Detektionsspulen befestigt. Anschließend wird die Probe durch ein externes Magnetfeld magnetisiert. Die induzierte Magnetisierung ist an die Probe gebunden und erzeugt seinerseits ein Magnetfeld. Wird die Probe nun mechanisch bewegt, so wird auch dieses Feld verschoben. Durch die periodische Bewegung wird eine Wechselspannung in den Detektionsspulen induziert, die proportional zum magnetischen Moment der Probe ist.

### 5.2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit kann über die Zwei- oder Vier-Punkt Methode bestimmt werden. Dabei wird der elektrische Widerstand der Probe als Funktion der Temperatur gemessen. Die Probe wird zu Presslingen verarbeitet, an beiden Seiten eine Gleichspannung angelegt und der resultierende Strom gemessen. Aus dem Querschnitt und der Länge der Probe kann der spezifische Widerstand bestimmt werden. Der Kehrwert des spezifischen Widerstandes ergibt die spezifischen Leitfähigkeit.

## 5.3 Sonstiges

### 5.3.1 Verwendete Chemikalien

Viele der verwendeten Chemikalien stammten aus dem Laborbestand. Ein Teil wurde käuflich erworben und der Rest selbst synthetisiert. Vor Gebrauch wurden die Chemikalien mehrfach durch eine Vakuumsublimation aufgereinigt. Die Lösungsmittel wurden über einem entsprechendem Trocknungsmittel getrocknet und unter inerten Bedingungen destilliert.

#### Chalkogenanthrene:

Thianthren	Aldrich (97 %)
Selenanthren	Hergestellt aus Diphenyldiselenid <sup>[86]</sup>
Phenoxathhin	Aldrich (97 %)

#### Metall(oxid)halogenide:

NbCl <sub>5</sub>	Laborbestand
NbBr <sub>5</sub>	Laborbestand
TaCl <sub>5</sub>	Laborbestand
TaBr <sub>5</sub>	Laborbestand
WOCl <sub>4</sub>	Laborbestand

#### Lösungsmittel:

CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Laborbestand
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Laborbestand
CHCl <sub>3</sub>	Laborbestand

### 5.3.2 Verwendete Programme

Programm	Funktion / Entwickler
ChemBioDraw Ultra 11.0	Darstellung chemischer Formeln CambridgeSoft <b>1986 - 2007</b>
ConQuest (CSD) 1.17	Einkristallstrukturdaten für organische Substanzen Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), <b>2015</b>
Diamond 3.2h	Visualisierung von Kristallstrukturen Crystal Impact GbR, <b>1997 - 2012</b>
FindIT (ICSD) 1.9.5	Einkristallstrukturdaten für anorganische Substanzen Fachinformationszentrum Karlsruhe, <b>2014</b>
L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X	Textverarbeitung Leslie Lamport, <b>1984</b>
Microsoft Excel 2007	Erstellung und Bearbeitung von Graphen Microsoft Corporation, <b>2007</b>
MiKTeX 2.9	Distribution für L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X Christian Schenk, <b>2010</b>
PLATON 1.15	Kristallographisches Tool A. L. Spek, <i>A Multipurpose Crystallographic Tool</i> , University Utrecht, The Netherlands, <b>1998</b>
SciFinder	Literaturdatenbank American Chemical Society, <b>2015</b>
SHELX-97	Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen G. M. Sheldrick, <i>Programs for Crystal Structure Analysis</i> , Universität Göttingen, <b>1998</b>
TeXnicCenter 2.02	Texteditor für L <sup>A</sup> T <sub>E</sub> X The TeXnicCenter Team, <b>1999 - 2013</b>
Windows 7	Betriebssystem Microsoft Corporation, <b>2009</b>
WinGX 1.80.05	Oberfläche für Strukturlösungsprogramme L. J. Farrugia, <i>J. Appl. Cryst.</i> , <b>1999</b> , 32, 837-838.



## 6 Einkristallstrukturdaten

### 6.1 Neutrale Chalkogenanthren-Komplexe

#### 6.1.1 NbCl<sub>5</sub>(TA)

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von NbCl<sub>5</sub>(TA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 8.001(2) Å b = 22.938(5) Å    β = 105.73(3)° c = 9.418(2) Å
Zellvolumen	1663.6(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 1.942 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.762 mm <sup>-1</sup>
F(000)	952
Kristallgröße	0.10 · 0.04 · 0.03 mm <sup>3</sup>
Messbereich	1.78° ≤ θ ≤ 27.48°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -29 ≤ k ≤ 29 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	30625
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3809
R(int)	0.0691
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2707
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.8435 / 0.9523
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0579; 0.0304
wR (F <sup>2</sup> )	0.0571
Goodness-of-Fit (GooF)	0.927
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.483 / -0.757 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.2: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	-0.5672(4)	0.1403(1)	-0.7720(3)	21(1)
C(2)	4e	-0.7237(4)	0.1588(1)	-0.7514(3)	25(1)
C(3)	4e	-0.8139(4)	0.2049(1)	-0.8335(3)	29(1)
C(4)	4e	-0.7479(4)	0.2306(1)	-0.9399(3)	29(1)
C(5)	4e	-0.5960(4)	0.2106(1)	-0.9657(3)	27(1)
C(6)	4e	-0.5019(4)	0.1657(1)	-0.8808(3)	23(1)
C(7)	4e	-0.2986(4)	0.0687(1)	-0.8814(3)	24(1)
C(8)	4e	-0.2263(4)	0.0330(1)	-0.9691(3)	32(1)
C(9)	4e	-0.2190(4)	-0.0267(1)	-0.9472(3)	36(1)
C(10)	4e	-0.2867(4)	-0.0523(1)	-0.8421(3)	34(1)
C(11)	4e	-0.3596(4)	-0.0175(1)	-0.7544(3)	27(1)
C(12)	4e	-0.3637(4)	0.0425(1)	-0.7738(3)	23(1)
Cl(1)	4e	-0.0310(1)	0.1611(1)	-0.2034(1)	34(1)
Cl(2)	4e	-0.4645(1)	0.1490(1)	-0.3603(1)	28(1)
Cl(3)	4e	-0.2323(1)	0.2147(1)	-0.5518(1)	28(1)
Cl(4)	4e	-0.0011(1)	0.0981(1)	-0.5357(1)	31(1)
Cl(5)	4e	-0.2241(1)	0.0315(1)	-0.3521(1)	27(1)
Nb(1)	4e	-0.2064(1)	0.1285(1)	-0.4199(1)	21(1)
S(1)	4e	-0.4560(1)	0.0840(1)	-0.6553(1)	22(1)
S(2)	4e	-0.3017(1)	0.1447(1)	-0.9118(1)	29(1)

Tabelle 6.3: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{TA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	21(2)	21(2)	21(1)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(2)	24(2)	29(2)	25(2)	-5(1)	11(1)	-6(1)
C(3)	23(2)	31(2)	31(2)	-8(1)	3(1)	0(2)
C(4)	27(2)	26(2)	30(2)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(5)	27(2)	25(2)	26(2)	1(1)	3(1)	-6(1)
C(6)	22(2)	23(2)	25(1)	-3(1)	6(1)	-3(1)

C(7)	23(2)	29(2)	20(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(8)	29(2)	43(2)	23(2)	-4(1)	5(1)	5(2)
C(9)	26(2)	44(2)	33(2)	-16(1)	2(2)	11(2)
C(10)	26(2)	27(2)	44(2)	-9(1)	1(2)	2(2)
C(11)	24(2)	24(2)	31(2)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(12)	19(2)	27(2)	22(1)	-5(1)	3(1)	-1(1)
Cl(1)	37(1)	32(1)	29(1)	-8(1)	1(1)	1(1)
Cl(2)	33(1)	25(1)	33(1)	2(1)	17(1)	3(1)
Cl(3)	34(1)	21(1)	31(1)	3(1)	11(1)	-4(1)
Cl(4)	29(1)	35(1)	34(1)	1(1)	16(1)	1(1)
Cl(5)	34(1)	21(1)	27(1)	3(1)	11(1)	1(1)
Nb(1)	24(1)	19(1)	20(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
S(1)	25(1)	20(1)	22(1)	0(1)	9(1)	-2(1)
S(2)	30(1)	32(1)	30(1)	7(1)	15(1)	1(1)

Tabelle 6.4: Bindungslängen in NbCl<sub>5</sub>(TA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.384(4)	C(8)-C(9)	1.385(4)
C(1)-C(6)	1.398(4)	C(9)-C(10)	1.381(4)
C(1)-S(1)	1.771(3)	C(10)-C(11)	1.385(4)
C(2)-C(3)	1.390(4)	C(11)-C(12)	1.388(4)
C(3)-C(4)	1.385(4)	C(12)-S(1)	1.774(3)
C(4)-C(5)	1.380(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.266(1)
C(5)-C(6)	1.393(4)	Cl(2)-Nb(1)	2.3298(9)
C(6)-S(2)	1.770(3)	Cl(3)-Nb(1)	2.3146(8)
C(7)-C(12)	1.394(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3122(9)
C(7)-C(8)	1.394(4)	Cl(5)-Nb(1)	2.3308(8)
C(7)-S(2)	1.766(3)	Nb(1)-S(1)	2.7464(9)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.5: Bindungswinkel in NbCl<sub>5</sub>(TA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	120.5(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	100.27(4)
C(2)-C(1)-S(1)	117.3(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	98.30(3)
C(6)-C(1)-S(1)	122.3(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	88.67(3)
C(1)-C(2)-C(3)	120.6(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	95.16(4)
C(4)-C(3)-C(2)	118.9(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	164.55(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	90.03(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.6(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	97.91(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.5(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	86.80(3)
C(5)-C(6)-S(2)	118.7(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	163.70(3)
C(1)-C(6)-S(2)	122.8(2)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	90.18(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.3(3)	Cl(1)-Nb(1)-S(1)	170.52(3)
C(12)-C(7)-S(2)	123.4(2)	Cl(4)-Nb(1)-S(1)	87.77(3)
C(8)-C(7)-S(2)	118.2(2)	Cl(3)-Nb(1)-S(1)	86.82(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)	Cl(2)-Nb(1)-S(1)	76.79(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.1(3)	Cl(5)-Nb(1)-S(1)	77.37(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.6(3)	C(1)-S(1)-C(12)	103.03(12)
C(10)-C(11)-C(12)	119.4(3)	C(1)-S(1)-Nb(1)	111.32(9)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(3)	C(12)-S(1)-Nb(1)	111.83(10)
C(11)-C(12)-S(1)	116.7(2)	C(7)-S(2)-C(6)	102.46(14)
C(7)-C(12)-S(1)	121.8(2)		

6.1.2 TaCl<sub>5</sub>(TA)Tabelle 6.6: Kristallographische Daten von TaCl<sub>5</sub>(TA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 7.994(2) Å b = 22.966(5) Å    β = 105.72(3)° c = 9.442(2) Å
Zellvolumen	1668.6(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.287 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	7.622 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1080
Kristallgröße	0.07 · 0.04 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	1.77° ≤ θ ≤ 27.47°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -29 ≤ k ≤ 29 -10 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	14116
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3751
R(int)	0.0721
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2595
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.6287 / 0.7585
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0735; 0.0404
wR (F <sup>2</sup> )	0.0946
Goodness-of-Fit (GooF)	0.960
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.325 / -3.194 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.7: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{TA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.1370(9)	0.4579(3)	0.2237(7)	26(2)
C(2)	4e	0.1408(9)	0.5174(3)	0.2438(8)	31(2)
C(3)	4e	0.2129(10)	0.5522(3)	0.1576(9)	37(2)
C(4)	4e	0.2818(10)	0.5270(3)	0.0524(8)	38(2)
C(5)	4e	0.2738(9)	0.4676(3)	0.0305(8)	35(2)
C(6)	4e	0.2011(9)	0.4315(3)	0.1165(7)	28(2)
C(7)	4e	-0.0036(10)	0.3351(3)	0.1154(8)	29(2)
C(8)	4e	-0.0975(10)	0.2899(3)	0.0315(8)	31(2)
C(9)	4e	-0.2498(10)	0.2698(3)	0.0565(8)	34(2)
C(10)	4e	-0.3151(10)	0.2959(3)	0.1630(8)	33(2)
C(11)	4e	-0.2253(9)	0.3416(3)	0.2467(8)	28(2)
C(12)	4e	-0.0674(9)	0.3601(3)	0.2262(7)	26(2)
Cl(1)	4e	0.4661(3)	0.3388(1)	0.7906(2)	37(1)
Cl(5)	4e	0.0334(2)	0.3507(1)	0.6361(2)	32(1)
Cl(2)	4e	0.2745(2)	0.4682(1)	0.6462(2)	30(1)
Cl(3)	4e	0.4988(2)	0.4018(1)	0.4632(2)	35(1)
Cl(4)	4e	0.2663(3)	0.2852(1)	0.4460(2)	33(1)
Ta(1)	4e	0.2902(1)	0.3716(1)	0.5753(1)	25(1)
S(1)	4e	0.0432(2)	0.4160(1)	0.3420(2)	25(1)
S(2)	4e	0.1977(3)	0.3559(1)	0.0857(2)	33(1)

Tabelle 6.8: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{TA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	22(4)	32(4)	25(4)	4(3)	6(3)	4(3)
C(2)	32(4)	29(4)	32(4)	0(3)	8(3)	1(3)
C(3)	29(4)	34(4)	45(5)	12(3)	5(4)	3(3)
C(4)	39(5)	47(5)	26(4)	14(3)	7(4)	-8(4)
C(5)	28(4)	57(5)	23(4)	4(3)	12(3)	-1(4)
C(6)	30(4)	38(4)	16(4)	0(3)	6(3)	-2(3)

C(7)	35(4)	29(4)	25(4)	3(3)	8(3)	6(3)
C(8)	38(5)	29(4)	25(4)	0(3)	9(3)	7(3)
C(9)	34(5)	32(4)	32(4)	3(3)	3(4)	3(3)
C(10)	30(4)	37(4)	33(4)	6(3)	9(3)	0(3)
C(11)	24(4)	34(4)	26(4)	0(3)	9(3)	0(3)
C(12)	32(4)	25(3)	21(4)	3(3)	9(3)	5(3)
Cl(1)	41(1)	41(1)	27(1)	8(1)	5(1)	1(1)
Cl(5)	38(1)	34(1)	30(1)	-1(1)	21(1)	-3(1)
Cl(2)	40(1)	29(1)	26(1)	-3(1)	15(1)	-1(1)
Cl(3)	33(1)	46(1)	31(1)	0(1)	19(1)	-1(1)
Cl(4)	41(1)	29(1)	31(1)	-3(1)	14(1)	4(1)
Ta(1)	30(1)	28(1)	19(1)	0(1)	12(1)	1(1)
S(1)	30(1)	30(1)	20(1)	0(1)	12(1)	2(1)
S(2)	34(1)	42(1)	27(1)	-7(1)	17(1)	-1(1)

Tabelle 6.9: Bindungslängen in TaCl<sub>5</sub>(TA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.378(9)	C(8)-C(9)	1.381(10)
C(1)-C(6)	1.392(9)	C(9)-C(10)	1.388(10)
C(1)-S(1)	1.787(7)	C(10)-C(11)	1.390(10)
C(2)-C(3)	1.374(9)	C(11)-C(12)	1.394(9)
C(3)-C(4)	1.386(10)	C(12)-S(1)	1.760(7)
C(4)-C(5)	1.378(11)	Cl(1)-Ta(1)	2.264(2)
C(5)-C(6)	1.393(9)	Cl(2)-Ta(1)	2.3287(16)
C(6)-S(2)	1.759(7)	Cl(3)-Ta(1)	2.3104(17)
C(7)-C(8)	1.394(10)	Cl(4)-Ta(1)	2.3115(17)
C(7)-C(12)	1.405(9)	Cl(5)-Ta(1)	2.3261(17)
C(7)-S(2)	1.772(7)	S(1)-Ta(1)	2.726(2)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.10: Bindungswinkel in TaCl<sub>5</sub>(TA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.2(6)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	99.28(7)
C(2)-C(1)-S(1)	116.5(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	97.51(7)
C(6)-C(1)-S(1)	121.3(5)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(4)	88.95(6)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(7)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(5)	94.87(7)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(7)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(5)	165.82(7)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(6)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	90.05(6)
C(4)-C(5)-C(6)	120.8(7)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	97.33(7)
C(1)-C(6)-C(5)	117.3(6)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	87.02(6)
C(1)-C(6)-S(2)	123.9(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	165.06(6)
C(5)-C(6)-S(2)	118.8(5)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(2)	90.35(6)
C(8)-C(7)-C(12)	118.6(7)	Cl(1)-Ta(1)-S(1)	170.87(6)
C(8)-C(7)-S(2)	118.9(5)	Cl(3)-Ta(1)-S(1)	88.42(6)
C(12)-C(7)-S(2)	122.4(6)	Cl(4)-Ta(1)-S(1)	87.47(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(6)	Cl(5)-Ta(1)-S(1)	77.41(6)
C(8)-C(9)-C(10)	120.1(7)	Cl(2)-Ta(1)-S(1)	78.06(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.0(7)	C(12)-S(1)-C(1)	103.3(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(6)	C(12)-S(1)-Ta(1)	111.2(2)
C(11)-C(12)-C(7)	120.2(6)	C(1)-S(1)-Ta(1)	111.8(2)
C(11)-C(12)-S(1)	117.2(5)	C(6)-S(2)-C(7)	102.4(3)
C(7)-C(12)-S(1)	122.5(5)		



6.1.3 NbBr<sub>5</sub>(TA)Tabelle 6.11: Kristallographische Daten von NbBr<sub>5</sub>(TA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.597(2) Å b = 7.110(1) Å    β = 100.25(1)° c = 26.574(5) Å
Zellvolumen	1784.31(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.638 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	12.091 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1312
Kristallgröße	0.09 · 0.07 · 0.06 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.97° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 - 9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 34
Anzahl der gemessenen Reflexe	43995
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4099
R(int)	0.0587
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3345
Zahl der verfeinerten Parameter	190
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.4091 / 0.5307
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0415; 0.0260
wR (F <sup>2</sup> )	0.0558
Goodness-of-Fit (GooF)	1.012
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.603 / -0.705 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.12: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{TA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.0920(4)	0.3610(5)	0.1123(1)	17(1)
C(2)	4e	0.0825(4)	0.5306(5)	0.0857(1)	22(1)
C(3)	4e	-0.0441(4)	0.5791(6)	0.0545(2)	25(1)
C(4)	4e	-0.1593(4)	0.4591(6)	0.0503(1)	25(1)
C(5)	4e	-0.1502(4)	0.2929(6)	0.0777(1)	24(1)
C(6)	4e	-0.0238(4)	0.2411(5)	0.1087(1)	17(1)
C(7)	4e	0.0858(4)	0.0893(5)	0.2020(1)	18(1)
C(8)	4e	0.0502(4)	0.0147(5)	0.2468(2)	23(1)
C(9)	4e	0.1341(4)	0.0507(6)	0.2935(2)	27(1)
C(10)	4e	0.2535(4)	0.1644(6)	0.2967(2)	25(1)
C(11)	4e	0.2878(4)	0.2441(5)	0.2531(1)	20(1)
C(12)	4e	0.2048(4)	0.2053(5)	0.2059(1)	16(1)
Br(1)	4e	0.5840(1)	-0.1246(1)	0.0666(1)	24(1)
Br(2)	4e	0.4491(1)	0.3693(1)	0.0617(1)	22(1)
Br(3)	4e	0.2077(1)	0.0006(1)	0.0420(1)	21(1)
Br(4)	4e	0.3555(1)	-0.1766(1)	0.1640(1)	20(1)
Br(5)	4e	0.5988(1)	0.1868(1)	0.1788(1)	23(1)
Nb(1)	4e	0.4234(1)	0.0632(1)	0.1061(1)	16(1)
S(1)	4e	0.2577(1)	0.3077(1)	0.1515(1)	16(1)
S(2)	4e	-0.0186(1)	0.0267(1)	0.1427(1)	21(1)

Tabelle 6.13: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{TA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	16(2)	19(2)	18(2)	-1(2)	6(1)	2(1)
C(2)	22(2)	21(2)	22(2)	-1(2)	4(2)	-1(2)
C(3)	26(2)	25(2)	24(2)	4(2)	2(2)	6(2)
C(4)	20(2)	35(2)	19(2)	-2(2)	1(2)	8(2)
C(5)	19(2)	31(2)	20(2)	-5(2)	5(2)	-3(2)
C(6)	15(2)	20(2)	17(2)	-2(2)	4(1)	0(1)

C(7)	20(2)	17(2)	18(2)	-1(2)	3(2)	0(2)
C(8)	24(2)	21(2)	26(2)	2(2)	9(2)	-1(2)
C(9)	34(2)	25(2)	24(2)	6(2)	9(2)	1(2)
C(10)	28(2)	28(2)	18(2)	1(2)	-1(2)	2(2)
C(11)	16(2)	22(2)	23(2)	-3(2)	4(2)	1(2)
C(12)	16(2)	16(2)	18(2)	1(2)	6(1)	2(1)
Br(1)	26(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	11(1)	3(1)
Br(2)	23(1)	20(1)	24(1)	5(1)	6(1)	-2(1)
Br(3)	21(1)	24(1)	18(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
Br(4)	21(1)	18(1)	21(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
Br(5)	19(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
Nb(1)	15(1)	16(1)	17(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
S(1)	14(1)	16(1)	18(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
S(2)	21(1)	20(1)	23(1)	0(1)	2(1)	-7(1)

Tabelle 6.14: Bindungslängen in NbBr<sub>5</sub>(TA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.390(5)	C(8)-C(9)	1.378(6)
C(1)-C(2)	1.393(5)	C(9)-C(10)	1.393(6)
C(1)-S(1)	1.779(4)	C(10)-C(11)	1.380(5)
C(2)-C(3)	1.387(5)	C(11)-C(12)	1.389(5)
C(3)-C(4)	1.386(6)	C(12)-S(1)	1.772(4)
C(4)-C(5)	1.383(6)	Br(1)-Nb(1)	2.4163(5)
C(5)-C(6)	1.389(5)	Br(2)-Nb(1)	2.5087(5)
C(6)-S(2)	1.768(4)	Br(3)-Nb(1)	2.4759(5)
C(7)-C(12)	1.398(5)	Br(4)-Nb(1)	2.4606(5)
C(7)-C(8)	1.399(5)	Br(5)-Nb(1)	2.4860(5)
C(7)-S(2)	1.768(4)	Nb(1)-S(1)	2.7723(9)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.15: Bindungswinkel in NbBr<sub>5</sub>(TA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	121.1(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(4)	98.595(17)
C(6)-C(1)-S(1)	122.1(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(3)	96.962(17)
C(2)-C(1)-S(1)	116.9(3)	Br(4)-Nb(1)-Br(3)	91.377(16)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(4)	Br(1)-Nb(1)-Br(5)	97.855(17)
C(4)-C(3)-C(2)	119.8(4)	Br(4)-Nb(1)-Br(5)	88.681(16)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(5)	165.005(19)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(4)	Br(1)-Nb(1)-Br(2)	98.697(17)
C(5)-C(6)-C(1)	118.8(3)	Br(4)-Nb(1)-Br(2)	162.602(19)
C(5)-C(6)-S(2)	118.3(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(2)	88.422(16)
C(1)-C(6)-S(2)	122.9(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(2)	87.079(16)
C(12)-C(7)-C(8)	118.7(3)	Br(1)-Nb(1)-S(1)	174.35(2)
C(12)-C(7)-S(2)	122.7(3)	Br(4)-Nb(1)-S(1)	85.78(2)
C(8)-C(7)-S(2)	118.5(3)	Br(3)-Nb(1)-S(1)	86.46(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(4)	Br(5)-Nb(1)-S(1)	78.59(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.4(4)	Br(2)-Nb(1)-S(1)	76.84(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(4)	C(12)-S(1)-C(1)	102.03(16)
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(3)	C(12)-S(1)-Nb(1)	111.50(12)
C(11)-C(12)-C(7)	120.9(3)	C(1)-S(1)-Nb(1)	113.67(12)
C(11)-C(12)-S(1)	117.0(3)	C(7)-S(2)-C(6)	101.44(17)
C(7)-C(12)-S(1)	122.1(3)		

6.1.4 TaBr<sub>5</sub>(TA)Tabelle 6.16: Kristallographische Daten von TaBr<sub>5</sub>(TA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.611(2) Å b = 7.119(1) Å    β = 100.21(3)° c = 26.630(5) Å
Zellvolumen	1793.3(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.951 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	17.489 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1440
Kristallgröße	0.34 · 0.13 · 0.10 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.87° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 9 - 9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 34
Anzahl der gemessenen Reflexe	27185
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4103
R(int)	0.0720
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3562
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.2653 / 0.9285
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0299; 0.0233
wR (F <sup>2</sup> )	0.0521
Goodness-of-Fit (GooF)	1.015
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.339 / -1.621 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.17: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{TA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2054(4)	0.2935(5)	0.2060(1)	15(1)
C(2)	4e	0.2874(4)	0.2539(6)	0.2528(1)	19(1)
C(3)	4e	0.2533(4)	0.3323(6)	0.2968(2)	24(1)
C(4)	4e	0.1345(5)	0.4466(6)	0.2936(2)	26(1)
C(5)	4e	0.0505(4)	0.4836(6)	0.2466(2)	22(1)
C(6)	4e	0.0859(4)	0.4078(5)	0.2022(2)	17(1)
C(7)	4e	-0.0240(4)	0.2582(6)	0.1091(1)	17(1)
C(8)	4e	-0.1504(4)	0.2068(6)	0.0778(1)	21(1)
C(9)	4e	-0.1599(4)	0.0399(6)	0.0509(2)	24(1)
C(10)	4e	-0.0429(4)	-0.0801(6)	0.0547(2)	26(1)
C(11)	4e	0.0815(4)	-0.0316(6)	0.0856(2)	21(1)
C(12)	4e	0.0926(4)	0.1379(5)	0.1123(1)	16(1)
Br(1)	4e	0.5824(1)	0.6202(1)	0.0671(1)	23(1)
Br(2)	4e	0.5974(1)	0.3113(1)	0.1787(1)	21(1)
Br(3)	4e	0.3559(1)	0.6758(1)	0.1639(1)	19(1)
Br(4)	4e	0.2083(1)	0.4998(1)	0.0421(1)	21(1)
Br(5)	4e	0.4486(1)	0.1306(1)	0.0614(1)	21(1)
Ta(1)	4e	0.4215(1)	0.4331(1)	0.1065(1)	15(1)
S(1)	4e	0.2575(1)	0.1914(1)	0.1513(1)	15(1)
S(2)	4e	-0.0185(1)	0.4715(1)	0.1429(1)	21(1)

Tabelle 6.18: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{TA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	18(2)	12(2)	16(2)	-1(2)	5(2)	-4(2)
C(2)	16(2)	18(2)	21(2)	3(2)	3(2)	1(2)
C(3)	26(2)	25(2)	20(2)	-2(2)	1(2)	-2(2)
C(4)	34(2)	22(2)	22(2)	-6(2)	7(2)	1(2)
C(5)	23(2)	21(2)	24(2)	0(2)	7(2)	7(2)
C(6)	20(2)	12(2)	20(2)	0(2)	4(2)	-1(2)

C(7)	19(2)	16(2)	16(2)	3(2)	4(2)	2(2)
C(8)	19(2)	29(2)	16(2)	4(2)	5(2)	1(2)
C(9)	22(2)	31(3)	19(2)	0(2)	1(2)	-6(2)
C(10)	28(2)	26(2)	22(2)	-5(2)	2(2)	-3(2)
C(11)	25(2)	18(2)	20(2)	1(2)	4(2)	1(2)
C(12)	19(2)	16(2)	13(2)	3(2)	3(2)	-2(2)
Br(1)	26(1)	22(1)	23(1)	1(1)	9(1)	-3(1)
Br(2)	20(1)	21(1)	21(1)	1(1)	-2(1)	3(1)
Br(3)	22(1)	16(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
Br(4)	22(1)	23(1)	16(1)	1(1)	0(1)	3(1)
Br(5)	24(1)	19(1)	21(1)	-5(1)	5(1)	2(1)
Ta(1)	16(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
S(1)	16(1)	15(1)	15(1)	0(1)	2(1)	1(1)
S(2)	22(1)	19(1)	20(1)	0(1)	2(1)	6(1)

Tabelle 6.19: Bindungslängen in TaBr<sub>5</sub>(TA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.381(5)	C(8)-C(9)	1.382(6)
C(1)-C(6)	1.396(5)	C(9)-C(10)	1.402(6)
C(1)-S(1)	1.778(4)	C(10)-C(11)	1.370(6)
C(2)-C(3)	1.387(5)	C(11)-C(12)	1.395(5)
C(3)-C(4)	1.392(6)	C(12)-S(1)	1.775(4)
C(4)-C(5)	1.388(5)	Br(1)-Ta(1)	2.4168(6)
C(5)-C(6)	1.396(5)	Br(2)-Ta(1)	2.4818(8)
C(6)-S(2)	1.772(4)	Br(3)-Ta(1)	2.4624(5)
C(7)-C(8)	1.394(5)	Br(4)-Ta(1)	2.4729(9)
C(7)-C(12)	1.401(5)	Br(5)-Ta(1)	2.5012(6)
C(7)-S(2)	1.761(4)	Ta(1)-S(1)	2.7452(10)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.20: Bindungswinkel in TaBr<sub>5</sub>(TA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.0(3)	Br(1)-Ta(1)-Br(3)	97.83(2)
C(2)-C(1)-S(1)	117.3(3)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	96.24(2)
C(6)-C(1)-S(1)	121.7(3)	Br(3)-Ta(1)-Br(4)	91.34(2)
C(1)-C(2)-C(3)	119.8(4)	Br(1)-Ta(1)-Br(2)	97.39(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(4)	Br(3)-Ta(1)-Br(2)	88.74(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(4)	Br(4)-Ta(1)-Br(2)	166.228(16)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(4)	Br(1)-Ta(1)-Br(5)	97.90(2)
C(1)-C(6)-C(5)	119.0(4)	Br(3)-Ta(1)-Br(5)	164.169(15)
C(1)-C(6)-S(2)	122.8(3)	Br(4)-Ta(1)-Br(5)	88.680(18)
C(5)-C(6)-S(2)	118.1(3)	Br(2)-Ta(1)-Br(5)	87.517(19)
C(8)-C(7)-C(12)	118.6(4)	Br(1)-Ta(1)-S(1)	174.29(2)
C(8)-C(7)-S(2)	118.4(3)	Br(3)-Ta(1)-S(1)	86.55(3)
C(12)-C(7)-S(2)	123.0(3)	Br(4)-Ta(1)-S(1)	87.27(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.4(4)	Br(2)-Ta(1)-S(1)	78.98(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(4)	Br(5)-Ta(1)-S(1)	77.63(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.6(4)	C(12)-S(1)-C(1)	102.43(17)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(4)	C(12)-S(1)-Ta(1)	113.71(13)
C(11)-C(12)-C(7)	120.6(3)	C(1)-S(1)-Ta(1)	111.54(12)
C(11)-C(12)-S(1)	117.6(3)	C(7)-S(2)-C(6)	101.32(18)
C(7)-C(12)-S(1)	121.7(3)		



6.1.5 NbCl<sub>5</sub>(SeA)Tabelle 6.21: Kristallographische Daten von NbCl<sub>5</sub>(SeA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 7.981(2) Å b = 23.195(6) Å    β = 105.08(2)° c = 9.513(2) Å
Zellvolumen	1700.25(7) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.267 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	5.760 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1096
Kristallgröße	0.23 · 0.20 · 0.17 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.10° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -30 ≤ k ≤ 30 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	47743
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3897
R(int)	0.0830
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3645
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.3509 / 0.4410
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0294; 0.0265
wR (F <sup>2</sup> )	0.0674
Goodness-of-Fit (GooF)	1.083
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.638 / -0.787 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.22: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	1.0661(4)	0.1433(1)	1.2741(3)	18(1)
C(2)	4e	1.2230(4)	0.1627(1)	1.2543(3)	23(1)
C(3)	4e	1.3082(4)	0.2082(1)	1.3377(4)	27(1)
C(4)	4e	1.2383(4)	0.2325(1)	1.4434(3)	26(1)
C(5)	4e	1.0863(4)	0.2113(1)	1.4674(3)	24(1)
C(6)	4e	0.9966(4)	0.1672(1)	1.3810(3)	20(1)
C(7)	4e	0.7899(4)	0.0632(1)	1.3803(3)	24(1)
C(8)	4e	0.7213(4)	0.0272(2)	1.4684(4)	31(1)
C(9)	4e	0.7239(4)	-0.0321(2)	1.4506(4)	37(1)
C(10)	4e	0.7961(4)	-0.0561(2)	1.3466(4)	34(1)
C(11)	4e	0.8647(4)	-0.0209(1)	1.2588(4)	27(1)
C(12)	4e	0.8591(4)	0.0388(1)	1.2747(3)	21(1)
Cl(1)	4e	0.5194(1)	0.1628(1)	0.7045(1)	31(1)
Cl(2)	4e	0.9510(1)	0.1509(1)	0.8539(1)	26(1)
Cl(3)	4e	0.7207(1)	0.2139(1)	1.0500(1)	25(1)
Cl(4)	4e	0.4914(1)	0.0979(1)	1.0335(1)	28(1)
Cl(5)	4e	0.7129(1)	0.0340(1)	0.8457(1)	24(1)
Nb(1)	4e	0.6938(1)	0.1296(1)	0.9163(1)	18(1)
Se(1)	4e	0.9578(1)	0.0827(1)	1.1477(1)	21(1)
Se(2)	4e	0.7786(1)	0.1442(1)	1.4098(1)	28(1)

Tabelle 6.23: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	21(1)	18(1)	15(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(2)	23(1)	25(1)	23(2)	3(1)	8(1)	5(1)
C(3)	22(1)	26(1)	30(2)	6(1)	4(1)	1(1)
C(4)	25(2)	22(1)	26(2)	1(1)	-2(1)	2(1)
C(5)	26(2)	24(1)	21(1)	-3(1)	3(1)	5(1)
C(6)	20(1)	21(1)	20(1)	0(1)	5(1)	3(1)

C(7)	23(1)	28(2)	19(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C(8)	25(2)	45(2)	20(2)	7(1)	2(1)	-6(1)
C(9)	26(2)	44(2)	36(2)	19(2)	-2(1)	-9(2)
C(10)	24(2)	27(2)	47(2)	13(2)	-1(1)	-3(1)
C(11)	20(1)	23(1)	34(2)	2(1)	1(1)	1(1)
C(12)	19(1)	22(1)	20(1)	6(1)	1(1)	-1(1)
Cl(1)	33(1)	30(1)	24(1)	7(1)	-1(1)	1(1)
Cl(2)	29(1)	24(1)	30(1)	-1(1)	14(1)	-3(1)
Cl(3)	30(1)	18(1)	26(1)	-3(1)	8(1)	4(1)
Cl(4)	26(1)	32(1)	29(1)	-1(1)	14(1)	-2(1)
Cl(5)	31(1)	19(1)	23(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
Nb(1)	20(1)	17(1)	16(1)	0(1)	5(1)	1(1)
Se(1)	24(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
Se(2)	27(1)	33(1)	27(1)	-6(1)	12(1)	-1(1)

Tabelle 6.24: Bindungslängen in NbCl<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.389(4)	C(8)-C(9)	1.385(5)
C(1)-C(6)	1.393(4)	C(9)-C(10)	1.386(6)
C(1)-Se(1)	1.905(3)	C(10)-C(11)	1.380(5)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(11)-C(12)	1.395(4)
C(3)-C(4)	1.390(5)	C(12)-Se(1)	1.901(3)
C(4)-C(5)	1.382(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.2649(8)
C(5)-C(6)	1.390(4)	Cl(2)-Nb(1)	2.3339(7)
C(6)-Se(2)	1.907(3)	Cl(3)-Nb(1)	2.3123(7)
C(7)-C(12)	1.388(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3085(7)
C(7)-C(8)	1.392(4)	Cl(5)-Nb(1)	2.3328(7)
C(7)-Se(2)	1.904(3)	Nb(1)-Se(1)	2.8372(4)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.25: Bindungswinkel in NbCl<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.0(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	101.09(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.5(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	98.59(3)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.5(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	88.87(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	97.92(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	86.73(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	163.45(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	94.55(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.8(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	164.32(3)
C(5)-C(6)-Se(2)	118.0(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	89.94(3)
C(1)-C(6)-Se(2)	123.1(2)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(2)	90.01(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.9(3)	Cl(1)-Nb(1)-Se(1)	168.69(2)
C(12)-C(7)-Se(2)	123.5(2)	Cl(4)-Nb(1)-Se(1)	88.59(2)
C(8)-C(7)-Se(2)	117.5(2)	Cl(3)-Nb(1)-Se(1)	87.34(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(3)	Cl(5)-Nb(1)-Se(1)	76.61(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)	Cl(2)-Nb(1)-Se(1)	75.74(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)	C(12)-Se(1)-C(1)	100.90(12)
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(3)	C(12)-Se(1)-Nb(1)	110.58(9)
C(7)-C(12)-C(11)	121.0(3)	C(1)-Se(1)-Nb(1)	109.31(8)
C(7)-C(12)-Se(1)	123.4(2)	C(7)-Se(2)-C(6)	100.06(12)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.6(2)		

6.1.6 TaCl<sub>5</sub>(SeA)Tabelle 6.26: Kristallographische Daten von TaCl<sub>5</sub>(SeA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 8.004(2) Å b = 23.188(5) Å    β = 104.91(3)° c = 9.546(2) Å
Zellvolumen	1712.2(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.593 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	11.437 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1224
Kristallgröße	0.10 · 0.08 · 0.06 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.63° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 8 -30 ≤ k ≤ 27 -11 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	15435
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3892
R(int)	0.0798
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2693
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.3593 / 0.5428
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0714; 0.0414
wR (F <sup>2</sup> )	0.0992
Goodness-of-Fit (GooF)	0.960
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.338 / -2.011 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.27: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.3590(10)	0.4617(4)	1.2759(9)	25(2)
C(2)	4e	0.3634(10)	0.5207(4)	1.2572(11)	32(2)
C(3)	4e	0.2964(11)	0.5565(4)	1.3439(12)	43(3)
C(4)	4e	0.2237(11)	0.5333(5)	1.4491(11)	47(3)
C(5)	4e	0.2217(11)	0.4744(4)	1.4683(10)	36(2)
C(6)	4e	0.2932(10)	0.4382(4)	1.3812(9)	29(2)
C(7)	4e	0.5006(10)	0.3348(4)	1.3825(9)	25(2)
C(8)	4e	0.5902(11)	0.2906(4)	1.4705(10)	29(2)
C(9)	4e	0.7398(11)	0.2696(4)	1.4480(10)	32(2)
C(10)	4e	0.8122(11)	0.2940(4)	1.3443(10)	33(2)
C(11)	4e	0.7242(10)	0.3384(4)	1.2578(9)	27(2)
C(12)	4e	0.5685(10)	0.3576(3)	1.2772(9)	22(2)
Cl(1)	4e	0.0226(3)	0.3363(1)	7141(2)	35(1)
Cl(2)	4e	0.2157(3)	0.4651(1)	8472(2)	28(1)
Cl(3)	4e	-0.0063(3)	0.4021(1)	1.0365(2)	33(1)
Cl(4)	4e	0.2237(3)	0.2856(1)	1.0552(2)	30(1)
Cl(5)	4e	0.4532(3)	0.3482(1)	8590(2)	31(1)
Ta(1)	4e	0.1987(1)	0.3702(1)	9227(1)	21(1)
Se(1)	4e	0.4592(1)	0.4176(1)	1.1505(1)	31(1)
Se(2)	4e	0.2817(1)	0.3572(1)	1.4141(1)	40(1)

Tabelle 6.28: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	20(4)	26(5)	25(5)	-7(4)	-1(4)	-1(4)
C(2)	19(4)	27(5)	46(6)	-4(4)	-2(4)	-1(4)
C(3)	26(5)	30(6)	64(7)	-11(5)	-4(5)	6(4)
C(4)	25(5)	59(7)	47(7)	-27(6)	-6(5)	7(5)
C(5)	30(5)	51(7)	24(5)	-6(5)	0(4)	7(5)
C(6)	23(4)	37(5)	23(5)	-8(4)	-2(4)	3(4)

C(7)	20(4)	26(5)	24(5)	-6(4)	-2(3)	1(4)
C(8)	29(5)	25(5)	29(5)	3(4)	1(4)	-5(4)
C(9)	27(5)	30(5)	31(5)	6(4)	-9(4)	-2(4)
C(10)	18(4)	40(6)	39(6)	-6(5)	3(4)	1(4)
C(11)	26(5)	34(5)	24(5)	-1(4)	10(4)	-8(4)
C(12)	20(4)	19(4)	22(5)	-4(3)	-2(3)	-5(3)
Cl(1)	38(1)	33(1)	29(1)	-6(1)	-1(1)	1(1)
Cl(2)	34(1)	22(1)	29(1)	4(1)	9(1)	0(1)
Cl(3)	28(1)	37(1)	37(1)	1(1)	16(1)	1(1)
Cl(4)	33(1)	23(1)	34(1)	6(1)	8(1)	-5(1)
Cl(5)	33(1)	27(1)	35(1)	2(1)	17(1)	4(1)
Ta(1)	23(1)	20(1)	21(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
Se(1)	33(1)	28(1)	32(1)	1(1)	8(1)	-4(1)
Se(2)	37(1)	47(1)	40(1)	7(1)	15(1)	1(1)

Tabelle 6.29: Bindungslängen in TaCl<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.362(12)	C(8)-C(9)	1.360(12)
C(1)-C(2)	1.382(12)	C(9)-C(10)	1.389(13)
C(1)-Se(1)	1.901(8)	C(10)-C(11)	1.393(12)
C(2)-C(3)	1.376(13)	C(11)-C(12)	1.380(11)
C(3)-C(4)	1.392(15)	C(12)-Se(1)	1.902(8)
C(4)-C(5)	1.380(14)	Cl(1)-Ta(1)	2.264(2)
C(5)-C(6)	1.403(12)	Cl(2)-Ta(1)	2.330(2)
C(6)-Se(2)	1.911(9)	Cl(3)-Ta(1)	2.310(2)
C(7)-C(12)	1.367(12)	Cl(4)-Ta(1)	2.316(2)
C(7)-C(8)	1.401(11)	Cl(5)-Ta(1)	2.328(2)
C(7)-Se(2)	1.924(8)	Ta(1)-Se(1)	2.8196(13)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.30: Bindungswinkel in TaCl<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	121.2(8)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	99.67(8)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.8(7)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	97.65(8)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.0(7)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(4)	89.23(8)
C(3)-C(2)-C(1)	119.6(9)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(5)	94.76(8)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(10)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(5)	165.54(8)
C(5)-C(4)-C(3)	120.0(10)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	89.88(8)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(10)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	97.38(8)
C(1)-C(6)-C(5)	119.5(9)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	87.05(8)
C(1)-C(6)-Se(2)	123.9(7)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	164.92(8)
C(5)-C(6)-Se(2)	116.5(7)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(2)	90.09(8)
C(12)-C(7)-C(8)	119.0(8)	Cl(1)-Ta(1)-Se(1)	169.46(7)
C(12)-C(7)-Se(2)	124.2(6)	Cl(3)-Ta(1)-Se(1)	89.22(6)
C(8)-C(7)-Se(2)	116.7(7)	Cl(4)-Ta(1)-Se(1)	88.04(6)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(9)	Cl(5)-Ta(1)-Se(1)	76.32(6)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(8)	Cl(2)-Ta(1)-Se(1)	77.31(6)
C(9)-C(10)-C(11)	118.9(8)	C(12)-Se(1)-C(1)	101.1(4)
C(12)-C(11)-C(10)	119.7(8)	C(12)-Se(1)-Ta(1)	109.5(2)
C(7)-C(12)-C(11)	121.2(7)	C(1)-Se(1)-Ta(1)	110.3(2)
C(7)-C(12)-Se(1)	123.1(6)	C(6)-Se(2)-C(7)	98.9(4)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.7(6)		



6.1.7 NbBr<sub>5</sub>(SeA)Tabelle 6.31: Kristallographische Daten von NbBr<sub>5</sub>(SeA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> NbSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.655(2) Å b = 7.200(1) Å    β = 101.23(3)° c = 26.866(7) Å
Zellvolumen	1831.9(7) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.910 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	15.524 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1456
Kristallgröße	0.09 · 0.08 · 0.01 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.93° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 - 9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 34
Anzahl der gemessenen Reflexe	48742
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4216
R(int)	0.0937
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3256
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.3355 / 0.8356
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0566; 0.0338
wR (F <sup>2</sup> )	0.0691
Goodness-of-Fit (GooF)	1.078
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.816 / -1.033 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.32: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	-0.2049(5)	-0.1918(7)	-0.2093(2)	17(1)
C(2)	4e	-0.2871(6)	-0.2288(7)	-0.2566(2)	23(1)
C(3)	4e	-0.2514(6)	-0.1473(7)	-0.2997(2)	25(1)
C(4)	4e	-0.1321(6)	-0.0362(8)	-0.2946(2)	26(1)
C(5)	4e	-0.0496(6)	-0.0024(7)	-0.2471(2)	24(1)
C(6)	4e	-0.0871(5)	-0.0772(7)	-0.2043(2)	19(1)
C(7)	4e	0.0296(5)	-0.2423(7)	-0.1051(2)	19(1)
C(8)	4e	0.1544(6)	-0.2940(8)	-0.0741(2)	21(1)
C(9)	4e	0.1647(6)	-0.4609(8)	-0.0476(2)	26(1)
C(10)	4e	0.0506(6)	-0.5782(8)	-0.0531(2)	28(1)
C(11)	4e	-0.0753(6)	-0.5303(7)	-0.0843(2)	23(1)
C(12)	4e	-0.0871(5)	-0.3621(7)	-0.1099(2)	20(1)
Br(1)	4e	-0.5850(1)	0.1295(1)	-0.0657(1)	26(1)
Br(2)	4e	-0.6070(1)	-0.1714(1)	-0.1781(1)	25(1)
Br(3)	4e	-0.3578(1)	0.1800(1)	-0.1622(1)	21(1)
Br(4)	4e	-0.2096(1)	0.0003(1)	-0.0416(1)	23(1)
Br(5)	4e	-0.4530(1)	-0.3614(1)	-0.0629(1)	24(1)
Nb(1)	4e	-0.4273(1)	-0.0552(1)	-0.1055(1)	17(1)
Se(1)	4e	-0.2658(1)	-0.3094(1)	-0.1532(1)	17(1)
Se(2)	4e	0.0232(1)	-0.0086(1)	-0.1395(1)	22(1)

Tabelle 6.33: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	17(3)	15(2)	18(3)	-1(2)	3(2)	1(2)
C(2)	26(3)	19(3)	24(3)	-2(2)	5(3)	4(2)
C(3)	30(3)	23(3)	21(3)	2(2)	1(3)	4(2)
C(4)	31(3)	28(3)	19(3)	4(3)	5(3)	-5(3)
C(5)	28(3)	19(3)	27(3)	2(2)	9(3)	-3(2)
C(6)	21(3)	16(3)	21(3)	-2(2)	8(2)	-4(2)

C(7)	16(3)	22(3)	20(3)	-1(2)	4(2)	-2(2)
C(8)	16(3)	24(3)	23(3)	-6(2)	7(2)	2(2)
C(9)	20(3)	33(3)	24(3)	-2(3)	0(2)	3(3)
C(10)	37(4)	18(3)	27(3)	5(2)	3(3)	11(3)
C(11)	29(3)	17(3)	22(3)	-1(2)	1(2)	0(2)
C(12)	20(3)	20(3)	18(3)	-4(2)	5(2)	3(2)
Br(1)	28(1)	24(1)	29(1)	-1(1)	11(1)	5(1)
Br(2)	22(1)	22(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
Br(3)	23(1)	17(1)	24(1)	3(1)	3(1)	-2(1)
Br(4)	22(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	1(1)	-2(1)
Br(5)	25(1)	21(1)	27(1)	7(1)	7(1)	-1(1)
Nb(1)	17(1)	16(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
Se(1)	16(1)	14(1)	19(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Se(2)	21(1)	19(1)	24(1)	-1(1)	2(1)	-6(1)

Tabelle 6.34: Bindungslängen in NbBr<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.387(7)	C(8)-C(9)	1.390(8)
C(1)-C(6)	1.390(7)	C(9)-C(10)	1.373(8)
C(1)-Se(1)	1.917(5)	C(10)-C(11)	1.380(8)
C(2)-C(3)	1.401(8)	C(11)-C(12)	1.387(7)
C(3)-C(4)	1.387(8)	C(12)-Se(1)	1.921(5)
C(4)-C(5)	1.386(8)	Br(1)-Nb(1)	2.4204(8)
C(5)-C(6)	1.382(7)	Br(2)-Nb(1)	2.4900(11)
C(6)-Se(2)	1.919(5)	Br(3)-Nb(1)	2.4577(8)
C(7)-C(8)	1.375(7)	Br(4)-Nb(1)	2.4739(11)
C(7)-C(12)	1.405(7)	Br(5)-Nb(1)	2.5176(8)
C(7)-Se(2)	1.915(5)	Nb(1)-Se(1)	2.8649(8)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.35: Bindungswinkel in NbBr<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	120.9(5)	Br(1)-Nb(1)-Br(3)	99.56(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.3(4)	Br(1)-Nb(1)-Br(4)	97.35(3)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.8(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(4)	91.23(3)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(5)	Br(1)-Nb(1)-Br(2)	97.37(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)	Br(3)-Nb(1)-Br(2)	88.73(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(5)	Br(4)-Nb(1)-Br(2)	165.08(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(5)	Br(1)-Nb(1)-Br(5)	98.90(3)
C(5)-C(6)-C(1)	119.5(5)	Br(3)-Nb(1)-Br(5)	161.42(3)
C(5)-C(6)-Se(2)	117.8(4)	Br(4)-Nb(1)-Br(5)	88.39(3)
C(1)-C(6)-Se(2)	122.7(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(5)	86.93(3)
C(8)-C(7)-C(12)	118.9(5)	Br(1)-Nb(1)-Se(1)	172.96(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	118.2(4)	Br(3)-Nb(1)-Se(1)	85.68(3)
C(12)-C(7)-Se(2)	123.0(4)	Br(4)-Nb(1)-Se(1)	87.18(3)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(5)	Br(2)-Nb(1)-Se(1)	77.94(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(5)	Br(5)-Nb(1)-Se(1)	75.75(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(5)	C(1)-Se(1)-C(12)	100.7(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(5)	C(1)-Se(1)-Nb(1)	110.25(15)
C(11)-C(12)-C(7)	120.2(5)	C(12)-Se(1)-Nb(1)	110.97(15)
C(11)-C(12)-Se(1)	116.8(4)	C(7)-Se(2)-C(6)	99.9(2)
C(7)-C(12)-Se(1)	123.0(4)		

6.1.8 TaBr<sub>5</sub>(SeA)Tabelle 6.36: Kristallographische Daten von TaBr<sub>5</sub>(SeA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 9.691(2) Å b = 7.211(1) Å    β = 100.71(3)° c = 26.803(7) Å
Zellvolumen	1840.3(7) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 3.214 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	20.771 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1584
Kristallgröße	0.28 · 0.26 · 0.20 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.86° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-11 ≤ h ≤ 12 - 9 ≤ k ≤ 9 -34 ≤ l ≤ 29
Anzahl der gemessenen Reflexe	19053
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4162
R(int)	0.0919
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3115
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.0680 / 0.1034
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0572; 0.0376
wR (F <sup>2</sup> )	0.0817
Goodness-of-Fit (GooF)	0.993
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.889 / -2.430 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.37: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	-0.0878(7)	-0.6343(9)	-0.1104(3)	21(2)
C(2)	4e	-0.0763(9)	-0.4648(10)	-0.0849(3)	28(2)
C(3)	4e	0.0486(9)	-0.4181(10)	-0.0525(3)	33(2)
C(4)	4e	0.1619(8)	-0.5353(11)	-0.0479(3)	30(2)
C(5)	4e	0.1532(8)	-0.7008(10)	-0.0741(3)	25(2)
C(6)	4e	0.0275(8)	-0.7554(10)	-0.1051(3)	24(2)
C(7)	4e	-0.0867(8)	-0.9192(9)	-0.2037(3)	26(2)
C(8)	4e	-0.0505(8)	-0.9906(10)	-0.2475(3)	28(2)
C(9)	4e	-0.1299(9)	-0.9592(10)	-0.2938(3)	34(2)
C(10)	4e	-0.2500(8)	-0.8485(10)	-0.2996(3)	30(2)
C(11)	4e	-0.2861(8)	-0.7673(10)	-0.2567(3)	24(2)
C(12)	4e	-0.2043(8)	-0.8043(9)	-0.2089(3)	22(2)
Br(1)	4e	-0.5846(1)	-1.1231(1)	-0.0664(1)	31(1)
Br(2)	4e	-0.4542(1)	-0.6367(1)	-0.0623(1)	29(1)
Br(3)	4e	-0.2123(1)	-0.9989(1)	-0.0417(1)	28(1)
Br(4)	4e	-0.3593(1)	-1.1770(1)	-0.1622(1)	26(1)
Br(5)	4e	-0.6053(1)	-0.8236(1)	-0.1782(1)	30(1)
Ta(1)	4e	-0.4268(1)	-0.9387(1)	-0.1058(1)	23(1)
Se(1)	4e	-0.2655(1)	-0.6868(1)	-0.1531(1)	22(1)
Se(2)	4e	0.0220(1)	-0.9874(1)	-0.1396(1)	27(1)

Tabelle 6.38: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	21(4)	17(3)	25(5)	2(3)	7(3)	0(3)
C(2)	37(5)	20(4)	27(5)	-1(3)	8(4)	1(3)
C(3)	39(5)	24(4)	35(5)	-4(4)	8(4)	-10(3)
C(4)	25(4)	36(5)	27(5)	5(4)	2(4)	-6(3)
C(5)	16(4)	29(4)	29(5)	5(4)	0(3)	3(3)
C(6)	21(4)	26(4)	25(5)	2(3)	3(3)	-1(3)

C(7)	28(4)	16(4)	34(5)	6(3)	10(4)	3(3)
C(8)	30(4)	23(4)	35(5)	-2(4)	13(4)	3(3)
C(9)	44(5)	29(4)	30(5)	-4(4)	14(4)	1(4)
C(10)	34(5)	28(4)	27(5)	-2(4)	2(4)	0(3)
C(11)	23(4)	23(4)	28(5)	1(3)	6(3)	-2(3)
C(12)	20(4)	19(4)	27(5)	-4(3)	2(3)	-4(3)
Br(1)	31(1)	26(1)	37(1)	1(1)	13(1)	-4(1)
Br(2)	28(1)	23(1)	36(1)	-6(1)	9(1)	1(1)
Br(3)	26(1)	27(1)	29(1)	1(1)	4(1)	2(1)
Br(4)	27(1)	20(1)	33(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
Br(5)	25(1)	24(1)	37(1)	0(1)	0(1)	3(1)
Ta(1)	21(1)	19(1)	29(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
Se(1)	20(1)	18(1)	29(1)	0(1)	6(1)	1(1)
Se(2)	26(1)	21(1)	34(1)	1(1)	5(1)	6(1)

Tabelle 6.39: Bindungslängen in TaBr<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.395(10)	C(8)-C(9)	1.352(12)
C(1)-C(6)	1.405(10)	C(9)-C(10)	1.396(11)
C(1)-Se(1)	1.920(8)	C(10)-C(11)	1.392(11)
C(2)-C(3)	1.393(11)	C(11)-C(12)	1.401(11)
C(3)-C(4)	1.374(11)	C(12)-Se(1)	1.908(7)
C(4)-C(5)	1.380(10)	Br(1)-Ta(1)	2.4126(9)
C(5)-C(6)	1.397(10)	Br(2)-Ta(1)	2.5076(9)
C(6)-Se(2)	1.908(8)	Br(3)-Ta(1)	2.4777(12)
C(7)-C(8)	1.385(11)	Br(4)-Ta(1)	2.4549(9)
C(7)-C(12)	1.395(10)	Br(5)-Ta(1)	2.4891(12)
C(7)-Se(2)	1.905(8)	Ta(1)-Se(1)	2.8433(9)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.40: Bindungswinkel in TaBr<sub>5</sub>(SeA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	120.4(7)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	98.42(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	116.5(5)	Br(1)-Ta(1)-Br(3)	96.77(3)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.1(5)	Br(4)-Ta(1)-Br(3)	91.11(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(7)	Br(1)-Ta(1)-Br(5)	96.87(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(7)	Br(4)-Ta(1)-Br(5)	88.87(3)
C(3)-C(4)-C(5)	120.9(8)	Br(3)-Ta(1)-Br(5)	166.21(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(7)	Br(1)-Ta(1)-Br(2)	98.33(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.3(7)	Br(4)-Ta(1)-Br(2)	163.16(3)
C(5)-C(6)-Se(2)	118.6(5)	Br(3)-Ta(1)-Br(2)	88.67(3)
C(1)-C(6)-Se(2)	123.1(6)	Br(5)-Ta(1)-Br(2)	87.39(3)
C(8)-C(7)-C(12)	117.8(8)	Br(1)-Ta(1)-Se(1)	173.09(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	118.9(6)	Br(4)-Ta(1)-Se(1)	86.66(3)
C(12)-C(7)-Se(2)	123.2(6)	Br(3)-Ta(1)-Se(1)	87.78(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.7(7)	Br(5)-Ta(1)-Se(1)	78.46(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(8)	Br(2)-Ta(1)-Se(1)	76.50(3)
C(11)-C(10)-C(9)	118.7(8)	C(12)-Se(1)-C(1)	100.4(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(7)	C(12)-Se(1)-Ta(1)	110.0(2)
C(7)-C(12)-C(11)	121.2(7)	C(1)-Se(1)-Ta(1)	111.5(2)
C(7)-C(12)-Se(1)	123.5(6)	C(7)-Se(2)-C(6)	99.9(3)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.3(5)		



6.1.9 NbCl<sub>5</sub>(PhA)Tabelle 6.41: Kristallographische Daten von NbCl<sub>5</sub>(PhA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> NbOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 9.278(2) Å    α = 74.32(3)° b = 9.450(2) Å    β = 73.84(3)° c = 10.269(2) Å    γ = 70.05(3)°
Zellvolumen	797.4(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 1.959 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.712 mm <sup>-1</sup>
F(000)	460
Kristallgröße	0.21 · 0.20 · 0.08 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.44° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 11 -11 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	11785
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3568
R(int)	0.0400
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2846
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	Empirisch
Min. / Max. Transmission	0.7150 / 0.8752
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0665; 0.0480
wR (F <sup>2</sup> )	0.1450
Goodness-of-Fit (GooF)	1.041
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.891 / -1.852 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.42: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.8946(6)	0.5159(6)	0.8603(5)	17(1)
C(2)	2i	0.8834(7)	0.3748(6)	0.9410(6)	20(1)
C(3)	2i	1.0144(7)	0.2468(7)	0.9335(6)	26(1)
C(4)	2i	1.1555(7)	0.2627(7)	0.8474(6)	26(1)
C(5)	2i	1.1666(7)	0.4051(6)	0.7701(6)	21(1)
C(6)	2i	1.0360(6)	0.5316(6)	0.7761(5)	18(1)
C(7)	2i	0.9596(6)	0.8053(6)	0.7258(5)	17(1)
C(8)	2i	1.0221(7)	0.9276(7)	0.6760(6)	23(1)
C(9)	2i	0.9328(7)	1.0710(7)	0.7056(7)	27(1)
C(10)	2i	0.7823(7)	1.0917(7)	0.7851(7)	26(1)
C(11)	2i	0.7193(7)	0.9701(7)	0.8350(6)	24(1)
C(12)	2i	0.8077(6)	0.8265(6)	0.8050(5)	17(1)
Cl(1)	2i	0.4348(2)	0.7012(2)	0.5004(2)	25(1)
Cl(2)	2i	0.4991(2)	0.4875(2)	0.8255(1)	23(1)
Cl(3)	2i	0.8024(2)	0.4986(2)	0.5840(1)	22(1)
Cl(4)	2i	0.6938(2)	0.8704(2)	0.5291(1)	25(1)
Cl(5)	2i	0.3893(2)	0.8589(2)	0.7847(2)	24(1)
Nb(1)	2i	0.5767(1)	0.6827(1)	0.6552(1)	16(1)
O(1)	2i	1.0542(4)	0.6681(4)	0.6908(4)	22(1)
S(1)	2i	0.7220(2)	0.6731(2)	0.8609(1)	17(1)

Tabelle 6.43: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	15(2)	21(3)	20(2)	-8(2)	-6(2)	-5(2)
C(2)	23(3)	19(3)	20(3)	-1(2)	-8(2)	-7(2)
C(3)	35(3)	22(3)	22(3)	0(2)	-11(2)	-8(2)
C(4)	24(3)	21(3)	34(3)	-14(2)	-14(2)	5(2)
C(5)	18(3)	24(3)	19(3)	-9(2)	-5(2)	0(2)
C(6)	21(3)	20(3)	18(2)	-8(2)	-5(2)	-8(2)

C(7)	16(2)	21(3)	17(2)	-4(2)	-7(2)	-4(2)
C(8)	17(3)	30(3)	27(3)	-6(2)	-5(2)	-12(2)
C(9)	27(3)	25(3)	34(3)	-5(2)	-11(3)	-13(2)
C(10)	27(3)	19(3)	37(3)	-8(2)	-12(3)	-5(2)
C(11)	20(3)	25(3)	27(3)	-8(2)	-6(2)	-2(2)
C(12)	14(2)	17(2)	21(3)	-6(2)	-6(2)	-3(2)
Cl(1)	21(1)	29(1)	30(1)	-9(1)	-13(1)	-3(1)
Cl(2)	20(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	0(1)	-10(1)
Cl(3)	15(1)	26(1)	21(1)	-8(1)	-3(1)	-1(1)
Cl(4)	26(1)	25(1)	26(1)	4(1)	-9(1)	-14(1)
Cl(5)	18(1)	23(1)	30(1)	-9(1)	-5(1)	0(1)
Nb(1)	12(1)	17(1)	19(1)	-3(1)	-4(1)	-4(1)
O(1)	19(2)	19(2)	26(2)	-7(2)	0(2)	-5(2)
S(1)	13(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	-3(1)	-4(1)

Tabelle 6.44: Bindungslängen in NbCl<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.387(7)	C(8)-C(9)	1.390(8)
C(1)-C(2)	1.387(8)	C(9)-C(10)	1.385(9)
C(1)-S(1)	1.774(5)	C(10)-C(11)	1.377(8)
C(2)-C(3)	1.393(8)	C(11)-C(12)	1.391(8)
C(3)-C(4)	1.392(9)	C(12)-S(1)	1.773(5)
C(4)-C(5)	1.387(8)	Cl(1)-Nb(1)	2.2691(15)
C(5)-C(6)	1.382(8)	Cl(2)-Nb(1)	2.3333(16)
C(6)-O(1)	1.384(7)	Cl(3)-Nb(1)	2.3012(16)
C(7)-O(1)	1.371(6)	Cl(4)-Nb(1)	2.3002(16)
C(7)-C(8)	1.381(8)	Cl(5)-Nb(1)	2.3451(17)
C(7)-C(12)	1.395(7)	S(1)-Nb(1)	2.7731(16)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.45: Bindungswinkel in NbCl<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	120.6(5)	C(7)-O(1)-C(6)	119.9(4)
C(6)-C(1)-S(1)	120.8(4)	C(12)-S(1)-C(1)	99.5(3)
C(2)-C(1)-S(1)	118.5(4)	C(12)-S(1)-Nb(1)	107.29(18)
C(1)-C(2)-C(3)	119.5(5)	C(1)-S(1)-Nb(1)	109.44(18)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(5)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	96.87(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(5)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	100.36(6)
C(6)-C(5)-C(4)	119.9(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	89.58(6)
C(5)-C(6)-O(1)	116.5(5)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	98.85(6)
C(5)-C(6)-C(1)	119.9(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	164.28(6)
O(1)-C(6)-C(1)	123.5(5)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	87.40(6)
O(1)-C(7)-C(8)	116.1(5)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	98.18(6)
O(1)-C(7)-C(12)	124.0(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	90.12(6)
C(8)-C(7)-C(12)	119.9(5)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	161.36(5)
C(7)-C(8)-C(9)	119.5(5)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	87.86(6)
C(10)-C(9)-C(8)	120.5(5)	Cl(1)-Nb(1)-S(1)	174.26(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.2(6)	Cl(4)-Nb(1)-S(1)	85.08(5)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(5)	Cl(3)-Nb(1)-S(1)	85.03(5)
C(11)-C(12)-C(7)	120.3(5)	Cl(2)-Nb(1)-S(1)	79.29(5)
C(11)-C(12)-S(1)	119.4(4)	Cl(5)-Nb(1)-S(1)	76.38(5)
C(7)-C(12)-S(1)	120.3(4)		

6.1.10 TaCl<sub>5</sub>(PhA)Tabelle 6.46: Kristallographische Daten von TaCl<sub>5</sub>(PhA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>5</sub> TaOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 9.293(4) Å    α = 74.41(3)° b = 9.445(4) Å    β = 73.88(3)° c = 10.304(4) Å    γ = 70.13(2)°
Zellvolumen	801.76(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.313 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	7.807 mm <sup>-1</sup>
F(000)	524
Kristallgröße	0.16 · 0.14 · 0.08 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.82° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	8023
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3591
R(int)	0.0449
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3266
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.3910 / 0.4629
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0313; 0.0274
wR (F <sup>2</sup> )	0.0595
Goodness-of-Fit (GooF)	1.005
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.224 / -2.050 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.47: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{PhA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.1916(5)	0.1741(5)	0.6953(4)	14(1)
C(2)	2i	0.2792(5)	0.0312(5)	0.6646(4)	20(1)
C(3)	2i	0.2171(6)	-0.0920(5)	0.7144(5)	26(1)
C(4)	2i	0.0681(5)	-0.0713(5)	0.7951(5)	24(1)
C(5)	2i	-0.0204(5)	0.0719(5)	0.8236(5)	21(1)
C(6)	2i	0.0419(5)	0.1943(5)	0.7737(4)	14(1)
C(7)	2i	-0.0349(5)	0.4686(5)	0.7243(4)	15(1)
C(8)	2i	-0.1659(5)	0.5943(5)	0.7301(4)	19(1)
C(9)	2i	-0.1533(5)	0.7368(5)	0.6514(5)	22(1)
C(10)	2i	-0.0136(5)	0.7518(5)	0.5663(5)	22(1)
C(11)	2i	0.1172(5)	0.6262(5)	0.5586(4)	18(1)
C(12)	2i	0.1061(5)	0.4843(5)	0.6395(4)	14(1)
Cl(1)	2i	0.5641(1)	0.3004(1)	0.9958(1)	22(1)
Cl(2)	2i	0.6096(1)	0.1407(1)	0.7157(1)	22(1)
Cl(3)	2i	0.3059(1)	0.1297(1)	0.9708(1)	23(1)
Cl(4)	2i	0.1981(1)	0.5019(1)	0.9162(1)	19(1)
Cl(5)	2i	0.5007(1)	0.5127(1)	0.6744(1)	19(1)
Ta(1)	2i	0.4215(1)	0.3175(1)	0.8430(1)	13(1)
O(1)	2i	-0.0528(3)	0.3327(3)	0.8089(3)	19(1)
S(1)	2i	0.2780(1)	0.3269(1)	0.6388(1)	14(1)

Tabelle 6.48: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaCl}_5(\text{PhA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	14(2)	16(2)	16(2)	-3(2)	-5(2)	-5(2)
C(2)	12(2)	26(2)	20(2)	-6(2)	-3(2)	-3(2)
C(3)	25(3)	17(2)	37(3)	-8(2)	-10(2)	-1(2)
C(4)	27(3)	19(2)	30(3)	0(2)	-11(2)	-11(2)
C(5)	15(2)	26(3)	22(2)	2(2)	-6(2)	-8(2)
C(6)	14(2)	15(2)	15(2)	-4(2)	-5(2)	-3(2)

C(7)	14(2)	16(2)	16(2)	-5(2)	-6(2)	-2(2)
C(8)	11(2)	24(2)	20(2)	-10(2)	-3(2)	0(2)
C(9)	21(3)	19(2)	25(3)	-6(2)	-12(2)	4(2)
C(10)	30(3)	14(2)	20(2)	2(2)	-12(2)	-5(2)
C(11)	20(2)	21(2)	15(2)	-3(2)	-5(2)	-7(2)
C(12)	12(2)	14(2)	16(2)	-3(2)	-5(2)	-4(2)
Cl(1)	18(1)	25(1)	26(1)	-5(1)	-11(1)	-4(1)
Cl(2)	17(1)	20(1)	26(1)	-7(1)	-5(1)	0(1)
Cl(3)	24(1)	24(1)	22(1)	8(1)	-7(1)	-15(1)
Cl(4)	13(1)	24(1)	18(1)	-6(1)	-1(1)	-2(1)
Cl(5)	16(1)	18(1)	20(1)	0(1)	1(1)	-8(1)
Ta(1)	9(1)	15(1)	14(1)	0(1)	-2(1)	-4(1)
O(1)	16(2)	16(2)	19(2)	-4(1)	6(1)	-6(1)
S(1)	11(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	-4(1)

Tabelle 6.49: Bindungslängen in TaCl<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.379(6)	C(8)-C(9)	1.396(6)
C(1)-C(2)	1.388(6)	C(9)-C(10)	1.379(6)
C(1)-S(1)	1.772(4)	C(10)-C(11)	1.381(6)
C(2)-C(3)	1.386(6)	C(11)-C(12)	1.396(5)
C(3)-C(4)	1.382(7)	C(12)-S(1)	1.774(4)
C(4)-C(5)	1.384(7)	Cl(1)-Ta(1)	2.2658(10)
C(5)-C(6)	1.381(6)	Cl(2)-Ta(1)	2.3418(12)
C(6)-O(1)	1.382(5)	Cl(3)-Ta(1)	2.3004(10)
C(7)-O(1)	1.378(5)	Cl(4)-Ta(1)	2.3005(11)
C(7)-C(8)	1.382(6)	Cl(5)-Ta(1)	2.3343(9)
C(7)-C(12)	1.388(6)	Ta(1)-S(1)	2.7557(10)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.50: Bindungswinkel in TaCl<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	120.0(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	96.60(4)
C(6)-C(1)-S(1)	120.9(3)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	99.64(4)
C(2)-C(1)-S(1)	119.1(3)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(4)	89.75(4)
C(3)-C(2)-C(1)	120.0(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(5)	97.95(4)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(5)	165.45(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.5(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	87.61(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.8(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	97.54(4)
C(1)-C(6)-C(5)	120.1(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	90.24(4)
C(1)-C(6)-O(1)	123.7(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	162.71(4)
C(5)-C(6)-O(1)	116.2(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(2)	88.08(4)
O(1)-C(7)-C(8)	116.3(4)	Cl(1)-Ta(1)-S(1)	173.91(4)
O(1)-C(7)-C(12)	123.5(4)	Cl(3)-Ta(1)-S(1)	85.89(3)
C(8)-C(7)-C(12)	120.1(4)	Cl(4)-Ta(1)-S(1)	85.90(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.0(4)	Cl(5)-Ta(1)-S(1)	79.66(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.8(4)	Cl(2)-Ta(1)-S(1)	76.85(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(4)	C(7)-O(1)-C(6)	120.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.9(4)	C(1)-S(1)-C(12)	99.37(19)
C(7)-C(12)-C(11)	120.7(4)	C(1)-S(1)-Ta(1)	107.04(13)
C(7)-C(12)-S(1)	120.6(3)	C(12)-S(1)-Ta(1)	109.31(14)
C(11)-C(12)-S(1)	118.6(3)		



6.1.11 NbBr<sub>5</sub>(PhA)Tabelle 6.51: Kristallographische Daten von NbBr<sub>5</sub>(PhA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> NbOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 9.519(2) Å    α = 74.84(1)° b = 9.668(2) Å    β = 74.56(1)° c = 10.487(2) Å    γ = 70.09(1)°
Zellvolumen	858.98(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.678 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	12.442 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Kristallgröße	0.08 · 0.05 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.34° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 12 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	29358
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3945
R(int)	0.0518
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3383
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.4213 / 0.6360
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0357; 0.0257
wR (F <sup>2</sup> )	0.0507
Goodness-of-Fit (GooF)	1.063
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.657 / -0.781 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.52: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{PhA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.6886(4)	0.1839(4)	0.1881(3)	14(1)
C(2)	2i	0.7734(4)	0.0454(4)	0.1548(4)	21(1)
C(3)	2i	0.7127(4)	-0.0746(4)	0.2002(4)	27(1)
C(4)	2i	0.5671(4)	-0.0546(4)	0.2774(4)	27(1)
C(5)	2i	0.4811(4)	0.0836(4)	0.3098(4)	22(1)
C(6)	2i	0.5416(4)	0.2036(4)	0.2644(3)	16(1)
C(7)	2i	0.4673(4)	0.4708(4)	0.2197(3)	16(1)
C(8)	2i	0.3387(4)	0.5942(4)	0.2260(3)	22(1)
C(9)	2i	0.3487(4)	0.7325(4)	0.1524(4)	24(1)
C(10)	2i	0.4855(4)	0.7486(4)	0.0701(4)	25(1)
C(11)	2i	0.6126(4)	0.6259(4)	0.0625(3)	20(1)
C(12)	2i	0.6035(4)	0.4865(4)	0.1393(3)	16(1)
Br(1)	2i	1.0667(1)	0.2935(1)	0.5065(1)	23(1)
Br(2)	2i	1.1080(1)	0.1359(1)	0.2067(1)	23(1)
Br(3)	2i	0.7910(1)	0.1292(1)	0.4739(1)	24(1)
Br(4)	2i	0.6874(1)	0.5181(1)	0.4165(1)	18(1)
Br(5)	2i	1.0017(1)	0.5222(1)	0.1698(1)	20(1)
Nb(1)	2i	0.9163(1)	0.3203(1)	0.3440(1)	14(1)
O(1)	2i	0.4492(3)	0.3377(3)	0.3008(2)	21(1)
S(1)	2i	0.7717(1)	0.3329(1)	0.1390(1)	15(1)

Tabelle 6.53: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{NbBr}_5(\text{PhA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	17(2)	14(2)	15(2)	-2(1)	-8(1)	-5(1)
C(2)	18(2)	21(2)	23(2)	-6(2)	-7(2)	-3(1)
C(3)	30(2)	17(2)	36(2)	-8(2)	-11(2)	-4(2)
C(4)	29(2)	20(2)	38(2)	-3(2)	-11(2)	-13(2)
C(5)	22(2)	23(2)	21(2)	-1(2)	-4(2)	-10(2)
C(6)	20(2)	14(2)	15(2)	-2(1)	-6(1)	-7(1)

C(7)	21(2)	15(2)	15(2)	-2(1)	-6(1)	-5(1)
C(8)	18(2)	27(2)	21(2)	-11(2)	-6(1)	-1(2)
C(9)	26(2)	19(2)	25(2)	-7(2)	-12(2)	2(2)
C(10)	38(2)	18(2)	22(2)	0(2)	-14(2)	-8(2)
C(11)	25(2)	19(2)	16(2)	-1(1)	-7(1)	-8(1)
C(12)	18(2)	17(2)	15(2)	-4(1)	-7(1)	-2(1)
Br(1)	23(1)	24(1)	25(1)	-6(1)	-12(1)	-3(1)
Br(2)	20(1)	20(1)	27(1)	-9(1)	-6(1)	1(1)
Br(3)	30(1)	22(1)	21(1)	6(1)	-9(1)	-15(1)
Br(4)	15(1)	21(1)	17(1)	-6(1)	-1(1)	-3(1)
Br(5)	20(1)	20(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-10(1)
Nb(1)	14(1)	14(1)	14(1)	-2(1)	-3(1)	-4(1)
O(1)	18(1)	17(1)	23(1)	-5(1)	3(1)	-5(1)
S(1)	14(1)	16(1)	14(1)	-2(1)	-2(1)	-5(1)

Tabelle 6.54: Bindungslängen in NbBr<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.387(5)	C(8)-C(9)	1.379(5)
C(1)-C(6)	1.392(5)	C(9)-C(10)	1.391(5)
C(1)-S(1)	1.771(3)	C(10)-C(11)	1.378(5)
C(2)-C(3)	1.389(5)	C(11)-C(12)	1.395(5)
C(3)-C(4)	1.384(5)	C(12)-S(1)	1.774(3)
C(4)-C(5)	1.384(5)	Br(1)-Nb(1)	2.4157(4)
C(5)-C(6)	1.386(5)	Br(2)-Nb(1)	2.5121(4)
C(6)-O(1)	1.379(4)	Br(3)-Nb(1)	2.4522(4)
C(7)-C(12)	1.379(5)	Br(4)-Nb(1)	2.4540(4)
C(7)-O(1)	1.382(4)	Br(5)-Nb(1)	2.4964(4)
C(7)-C(8)	1.390(5)	Nb(1)-S(1)	2.8031(8)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.55: Bindungswinkel in NbBr<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	120.1(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(3)	96.202(16)
C(2)-C(1)-S(1)	119.5(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(4)	100.628(15)
C(6)-C(1)-S(1)	120.3(2)	Br(3)-Nb(1)-Br(4)	90.220(15)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(5)	98.690(16)
C(4)-C(3)-C(2)	119.7(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(5)	165.104(18)
C(3)-C(4)-C(5)	120.8(3)	Br(4)-Nb(1)-Br(5)	86.719(14)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(3)	Br(1)-Nb(1)-Br(2)	97.832(15)
O(1)-C(6)-C(5)	116.3(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(2)	90.798(16)
O(1)-C(6)-C(1)	123.8(3)	Br(4)-Nb(1)-Br(2)	161.291(17)
C(5)-C(6)-C(1)	119.9(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(2)	87.519(15)
C(12)-C(7)-O(1)	124.0(3)	Br(1)-Nb(1)-S(1)	173.59(2)
C(12)-C(7)-C(8)	120.1(3)	Br(3)-Nb(1)-S(1)	85.23(2)
O(1)-C(7)-C(8)	115.9(3)	Br(4)-Nb(1)-S(1)	85.591(19)
C(9)-C(8)-C(7)	119.5(3)	Br(5)-Nb(1)-S(1)	80.01(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(3)	Br(2)-Nb(1)-S(1)	75.881(19)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(3)	C(6)-O(1)-C(7)	119.5(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.6(3)	C(1)-S(1)-C(12)	99.31(15)
C(7)-C(12)-C(11)	120.3(3)	C(1)-S(1)-Nb(1)	108.06(11)
C(7)-C(12)-S(1)	120.6(3)	C(12)-S(1)-Nb(1)	109.93(11)
C(11)-C(12)-S(1)	119.0(3)		

6.1.12 TaBr<sub>5</sub>(PhA)Tabelle 6.56: Kristallographische Daten von TaBr<sub>5</sub>(PhA).

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>5</sub> TaOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 8.838(5) Å    α = 68.95(2)° b = 10.540(5) Å    β = 66.98(3)° c = 10.765(4) Å    γ = 84.51(3)°
Zellvolumen	860.14(7) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 3.015 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	18.115 mm <sup>-1</sup>
F(000)	704
Kristallgröße	0.07 · 0.04 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.92° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	12196
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3867
R(int)	0.0878
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2925
Zahl der verfeinerten Parameter	181
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.3637 / 0.5697
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0708; 0.0447
wR (F <sup>2</sup> )	0.0918
Goodness-of-Fit (GooF)	1.016
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.656 / -2.337 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.57: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.9165(10)	0.5442(8)	0.1807(8)	19(2)
C(2)	2i	1.0686(9)	0.4998(9)	0.1865(8)	23(2)
C(3)	2i	1.0920(10)	0.3616(9)	0.2345(9)	24(2)
C(4)	2i	0.9653(10)	0.2695(8)	0.2732(8)	22(2)
C(5)	2i	0.8160(10)	0.3130(8)	0.2648(8)	22(2)
C(6)	2i	0.7931(9)	0.4485(8)	0.2186(7)	17(2)
C(7)	2i	0.6223(10)	0.6122(8)	0.1210(8)	19(2)
C(8)	2i	0.4932(10)	0.6201(9)	0.0770(9)	24(2)
C(9)	2i	0.4669(11)	0.7421(10)	-0.0156(9)	29(2)
C(10)	2i	0.5702(10)	0.8558(9)	-0.0664(9)	26(2)
C(11)	2i	0.7012(10)	0.8478(8)	-0.0257(8)	22(2)
C(12)	2i	0.7248(10)	0.7251(8)	0.0718(8)	18(2)
Br(1)	2i	0.6789(1)	0.8937(1)	0.5613(1)	33(1)
Br(2)	2i	1.0684(1)	0.8061(1)	0.3157(1)	29(1)
Br(3)	2i	0.7560(1)	0.5545(1)	0.5159(1)	27(1)
Br(4)	2i	0.4907(1)	0.7696(1)	0.3765(1)	26(1)
Br(5)	2i	0.8093(1)	1.0171(1)	0.1685(1)	23(1)
Ta(1)	2i	0.7659(1)	0.7961(1)	0.3735(1)	19(1)
O(1)	2i	0.6398(7)	0.4864(6)	0.2144(6)	24(1)
S(1)	2i	0.8858(2)	0.7205(2)	0.1325(2)	18(1)

Tabelle 6.58: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	25(4)	18(4)	12(4)	-7(3)	-4(3)	2(3)
C(2)	13(4)	29(5)	28(4)	-14(4)	-3(3)	-1(4)
C(3)	18(4)	30(5)	29(4)	-16(4)	-10(3)	11(4)
C(4)	31(5)	16(4)	23(4)	-15(4)	-9(4)	9(4)
C(5)	26(5)	17(4)	19(4)	-5(4)	-8(3)	1(4)
C(6)	16(4)	21(4)	14(4)	-8(3)	-3(3)	6(3)

C(7)	23(4)	15(4)	15(4)	-2(3)	-7(3)	2(3)
C(8)	20(4)	25(5)	32(5)	-20(4)	-7(4)	9(4)
C(9)	30(5)	39(6)	37(5)	-25(5)	-24(4)	17(4)
C(10)	33(5)	29(5)	30(5)	-18(4)	-21(4)	14(4)
C(11)	22(4)	20(4)	19(4)	-7(4)	-1(3)	3(4)
C(12)	24(4)	18(4)	15(4)	-7(3)	-12(3)	8(3)
Br(1)	50(1)	31(1)	30(1)	-20(1)	-22(1)	17(1)
Br(2)	24(1)	28(1)	37(1)	-8(1)	-17(1)	1(1)
Br(3)	35(1)	18(1)	23(1)	-5(1)	-8(1)	2(1)
Br(4)	18(1)	31(1)	28(1)	-14(1)	-5(1)	1(1)
Br(5)	27(1)	15(1)	26(1)	-6(1)	-12(1)	3(1)
Ta(1)	21(1)	16(1)	20(1)	-7(1)	-8(1)	3(1)
O(1)	17(3)	18(3)	38(3)	-9(3)	-12(3)	6(2)
S(1)	16(1)	16(1)	20(1)	-6(1)	-6(1)	-1(1)

Tabelle 6.59: Bindungslängen in TaBr<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.393(11)	C(8)-C(9)	1.381(12)
C(1)-C(2)	1.398(11)	C(9)-C(10)	1.385(12)
C(1)-S(1)	1.765(8)	C(10)-C(11)	1.375(11)
C(2)-C(3)	1.384(12)	C(11)-C(12)	1.400(11)
C(3)-C(4)	1.386(11)	C(12)-S(1)	1.774(8)
C(4)-C(5)	1.381(11)	Br(1)-Ta(1)	2.4215(9)
C(5)-C(6)	1.357(11)	Br(2)-Ta(1)	2.5004(9)
C(6)-O(1)	1.389(9)	Br(3)-Ta(1)	2.4445(9)
C(7)-C(12)	1.377(11)	Br(4)-Ta(1)	2.4610(9)
C(7)-C(8)	1.382(11)	Br(5)-Ta(1)	2.5013(8)
C(7)-O(1)	1.384(9)	Ta(1)-S(1)	2.7680(19)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.60: Bindungswinkel in TaBr<sub>5</sub>(PhA).

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	119.3(7)	Br(1)-Ta(1)-Br(3)	100.60(3)
C(6)-C(1)-S(1)	122.5(6)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	96.67(3)
C(2)-C(1)-S(1)	118.2(6)	Br(3)-Ta(1)-Br(4)	90.69(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(7)	Br(1)-Ta(1)-Br(2)	97.61(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(8)	Br(3)-Ta(1)-Br(2)	88.68(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.3(8)	Br(4)-Ta(1)-Br(2)	165.57(3)
C(6)-C(5)-C(4)	119.1(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(5)	96.16(3)
C(5)-C(6)-O(1)	116.7(7)	Br(3)-Ta(1)-Br(5)	163.18(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(7)	Br(4)-Ta(1)-Br(5)	88.67(3)
O(1)-C(6)-C(1)	121.9(7)	Br(2)-Ta(1)-Br(5)	87.79(3)
C(12)-C(7)-C(8)	120.2(7)	Br(1)-Ta(1)-S(1)	171.91(5)
C(12)-C(7)-O(1)	123.9(7)	Br(3)-Ta(1)-S(1)	86.87(5)
C(8)-C(7)-O(1)	116.0(7)	Br(4)-Ta(1)-S(1)	86.23(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.6(8)	Br(2)-Ta(1)-S(1)	79.34(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(8)	Br(5)-Ta(1)-S(1)	76.32(5)
C(11)-C(10)-C(9)	120.1(8)	C(7)-O(1)-C(6)	120.5(6)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(8)	C(1)-S(1)-C(12)	98.7(4)
C(7)-C(12)-C(11)	120.2(7)	C(1)-S(1)-Ta(1)	110.8(2)
C(7)-C(12)-S(1)	121.3(6)	C(12)-S(1)-Ta(1)	108.7(3)
C(11)-C(12)-S(1)	118.5(6)		



## 6.2 Ionische Chalkogenanthren-Verbindungen

### 6.2.1 [TA-CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>]

Tabelle 6.61: Kristallographische Daten von [TA-CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 10.973(4) Å b = 10.636(3) Å    β = 97.53(1)° c = 17.090(6) Å
Zellvolumen	1977.24(11) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 1.919 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.759 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1120
Kristallgröße	0.11 · 0.10 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.68° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	12094
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4534
R(int)	0.0390
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3586
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	Empirisch
Min. / Max. Transmission	0.8300 / 0.9330
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0432; 0.0309
wR (F <sup>2</sup> )	0.0696
Goodness-of-Fit (GooF)	1.045
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.452 / -0.532 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.62: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2695(2)	0.7850(2)	0.1267(2)	15(1)
C(2)	4e	0.3235(2)	0.7977(3)	0.2046(2)	17(1)
C(3)	4e	0.2836(3)	0.8925(3)	0.2504(2)	21(1)
C(4)	4e	0.1899(3)	0.9723(3)	0.2184(2)	20(1)
C(5)	4e	0.1334(3)	0.9564(3)	0.1422(2)	19(1)
C(6)	4e	0.1721(2)	0.8613(2)	0.0946(2)	15(1)
C(7)	4e	0.1120(2)	0.6898(2)	-0.0263(2)	15(1)
C(8)	4e	0.0207(3)	0.6377(3)	-0.0810(2)	18(1)
C(9)	4e	0.0301(3)	0.5141(3)	-0.1048(2)	21(1)
C(10)	4e	0.1277(3)	0.4391(3)	-0.0728(2)	20(1)
C(11)	4e	0.2190(3)	0.4889(3)	-0.0189(2)	18(1)
C(12)	4e	0.2116(3)	0.6152(2)	0.0032(2)	16(1)
C(13)	4e	0.4088(3)	0.7792(3)	0.0019(2)	18(1)
Cl(1)	4e	0.3780(1)	0.2063(1)	0.3280(1)	20(1)
Cl(2)	4e	0.1669(1)	0.5929(1)	0.3093(1)	21(1)
Cl(3)	4e	0.4615(1)	0.5107(1)	0.3498(1)	24(1)
Cl(4)	4e	0.2554(1)	0.3860(1)	0.4525(1)	22(1)
Cl(5)	4e	0.0892(1)	0.2963(1)	0.2805(1)	19(1)
Cl(6)	4e	0.3050(1)	0.4146(1)	0.1835(1)	25(1)
Cl(7)	4e	0.4819(1)	0.6839(1)	-0.0621(1)	22(1)
Nb(1)	4e	0.2749(1)	0.4025(1)	0.3174(1)	15(1)
S(1)	4e	0.3367(1)	0.6752(1)	0.0676(1)	15(1)
S(2)	4e	0.0951(1)	0.8486(1)	-0.0015(1)	20(1)

Tabelle 6.63: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	15(1)	13(1)	16(2)	2(1)	2(1)	-3(1)
C(2)	15(1)	19(1)	17(2)	5(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	23(2)	22(2)	16(2)	-2(1)	1(1)	-3(1)

C(4)	24(2)	15(1)	21(2)	-2(1)	6(1)	-2(1)
C(5)	19(1)	18(1)	19(2)	3(1)	2(1)	1(1)
C(6)	16(1)	16(1)	12(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
C(7)	16(1)	15(1)	14(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(8)	15(1)	24(2)	16(2)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(9)	20(2)	26(2)	17(2)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
C(10)	25(2)	17(1)	20(2)	-2(1)	4(1)	-4(1)
C(11)	19(1)	17(1)	18(2)	3(1)	3(1)	2(1)
C(12)	17(1)	18(1)	13(2)	-1(1)	1(1)	-3(1)
C(13)	17(1)	18(1)	18(2)	-2(1)	4(1)	-1(1)
Cl(1)	16(1)	16(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	2(1)
Cl(2)	24(1)	16(1)	24(1)	4(1)	5(1)	6(1)
Cl(3)	20(1)	18(1)	32(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)
Cl(4)	29(1)	21(1)	15(1)	2(1)	2(1)	3(1)
Cl(5)	16(1)	19(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
Cl(6)	29(1)	31(1)	17(1)	2(1)	7(1)	3(1)
Cl(7)	20(1)	27(1)	19(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
Nb(1)	15(1)	14(1)	16(1)	1(1)	1(1)	2(1)
S(1)	13(1)	15(1)	15(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
S(2)	23(1)	16(1)	18(1)	0(1)	-5(1)	5(1)

Tabelle 6.64: Bindungslängen in [TA-CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.392(4)	C(9)-C(10)	1.388(4)
C(1)-C(6)	1.397(4)	C(10)-C(11)	1.375(4)
C(1)-S(1)	1.766(3)	C(11)-C(12)	1.401(4)
C(2)-C(3)	1.383(4)	C(12)-S(1)	1.763(3)
C(3)-C(4)	1.389(4)	C(13)-Cl(7)	1.760(3)
C(4)-C(5)	1.376(4)	C(13)-S(1)	1.829(3)
C(5)-C(6)	1.398(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.3696(7)
C(6)-S(2)	1.750(3)	Cl(2)-Nb(1)	2.3414(7)
C(7)-C(12)	1.390(4)	Cl(3)-Nb(1)	2.3517(7)
C(7)-C(8)	1.394(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3524(8)

C(7)-S(2)	1.757(3)	Cl(5)-Nb(1)	2.3425(7)
C(8)-C(9)	1.384(4)	Cl(6)-Nb(1)	2.3574(8)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.65: Bindungswinkel in [TA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.9(3)	Cl(7)-C(13)-S(1)	107.62(14)
C(2)-C(1)-S(1)	117.0(2)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	89.19(3)
C(6)-C(1)-S(1)	121.0(2)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	90.48(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(3)	178.05(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(4)	90.69(3)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(4)	92.31(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(4)	89.61(3)
C(1)-C(6)-C(5)	117.8(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(6)	91.70(3)
C(1)-C(6)-S(2)	125.0(2)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(6)	89.60(3)
C(5)-C(6)-S(2)	117.1(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(6)	88.49(3)
C(12)-C(7)-C(8)	118.5(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(6)	176.96(3)
C(12)-C(7)-S(2)	124.4(2)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(1)	177.78(3)
C(8)-C(7)-S(2)	117.0(2)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(1)	89.19(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(1)	91.19(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(1)	87.86(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(1)	89.80(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(3)	C(12)-S(1)-C(1)	104.30(13)
C(7)-C(12)-C(11)	121.3(3)	C(12)-S(1)-C(13)	101.45(13)
C(7)-C(12)-S(1)	122.0(2)	C(1)-S(1)-C(13)	101.40(12)
C(11)-C(12)-S(1)	116.6(2)	C(6)-S(2)-C(7)	104.28(13)

6.2.2 [TA-CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.66: Kristallographische Daten von [TA-CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.001(8) Å b = 10.674(1) Å    β = 97.59(3)° c = 17.090(2) Å
Zellvolumen	1989.1(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.202 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	6.669 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1248
Kristallgröße	0.14 · 0.07 · 0.05 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.43° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	- 8 ≤ h ≤ 14 -12 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	18248
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4551
R(int)	0.0570
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3544
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	Empirisch
Min. / Max. Transmission	0.4553 / 0.7315
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0493; 0.0345
wR (F <sup>2</sup> )	0.0800
Goodness-of-Fit (GooF)	1.028
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.157 / -1.720 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.67: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2885(4)	0.3849(5)	0.4967(3)	16(1)
C(2)	4e	0.2804(5)	0.5102(5)	0.5177(3)	21(1)
C(3)	4e	0.3719(5)	0.5611(5)	0.5720(3)	21(1)
C(4)	4e	0.4692(4)	0.4859(5)	0.6042(3)	23(1)
C(5)	4e	0.4788(5)	0.3620(5)	0.5810(3)	22(1)
C(6)	4e	0.3874(4)	0.3098(5)	0.5260(3)	15(1)
C(7)	4e	0.3278(4)	0.1390(5)	0.4055(3)	17(1)
C(8)	4e	0.3673(4)	0.0448(5)	0.3579(3)	21(1)
C(9)	4e	0.3098(5)	0.0289(5)	0.2818(3)	21(1)
C(10)	4e	0.2177(5)	0.1076(5)	0.2501(3)	26(1)
C(11)	4e	0.1766(4)	0.2024(5)	0.2951(3)	19(1)
C(12)	4e	0.2311(4)	0.2148(5)	0.3736(3)	16(1)
C(13)	4e	0.0925(4)	0.2204(5)	0.4978(3)	19(1)
Cl(1)	4e	0.3327(1)	0.4084(1)	0.1918(1)	23(1)
Cl(2)	4e	0.1218(1)	0.7928(1)	0.1723(1)	22(1)
Cl(3)	4e	0.0396(1)	0.4898(1)	0.1501(1)	26(1)
Cl(4)	4e	0.1959(1)	0.5862(1)	0.3167(1)	27(1)
Cl(5)	4e	0.4099(1)	0.7044(1)	0.2194(1)	22(1)
Cl(6)	4e	0.2450(1)	0.6140(1)	0.0481(1)	24(1)
Cl(7)	4e	0.0190(1)	0.3158(1)	0.5619(1)	25(1)
Ta(1)	4e	0.2250(1)	0.5982(1)	0.1829(1)	17(1)
S(1)	4e	0.1640(1)	0.3243(1)	0.4322(1)	18(1)
S(2)	4e	0.4054(1)	0.1522(1)	0.5016(1)	22(1)

Tabelle 6.68: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	13(2)	23(3)	12(2)	5(2)	1(2)	0(2)
C(2)	23(3)	20(3)	21(3)	0(2)	9(2)	1(2)
C(3)	26(3)	23(3)	16(3)	-5(2)	7(2)	-4(2)

C(4)	18(3)	35(4)	15(3)	-3(2)	-1(2)	-4(2)
C(5)	18(3)	30(3)	17(3)	3(2)	1(2)	4(2)
C(6)	13(2)	16(3)	17(2)	6(2)	6(2)	3(2)
C(7)	16(2)	17(3)	19(3)	0(2)	3(2)	-5(2)
C(8)	19(3)	16(3)	27(3)	5(2)	6(2)	4(2)
C(9)	25(3)	18(3)	22(3)	-5(2)	7(2)	-2(2)
C(10)	26(3)	31(4)	22(3)	-3(2)	5(2)	-6(2)
C(11)	18(3)	24(3)	16(3)	4(2)	3(2)	0(2)
C(12)	13(2)	18(3)	20(3)	3(2)	7(2)	-4(2)
C(13)	18(3)	22(3)	19(3)	2(2)	5(2)	-1(2)
Cl(1)	25(1)	20(1)	24(1)	5(1)	8(1)	6(1)
Cl(2)	17(1)	20(1)	30(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
Cl(3)	21(1)	22(1)	34(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
Cl(4)	30(1)	35(1)	19(1)	2(1)	9(1)	4(1)
Cl(5)	18(1)	23(1)	24(1)	2(1)	0(1)	1(1)
Cl(6)	30(1)	24(1)	16(1)	2(1)	4(1)	4(1)
Cl(7)	21(1)	33(1)	22(1)	-2(1)	7(1)	3(1)
Ta(1)	17(1)	17(1)	17(1)	1(1)	3(1)	2(1)
S(1)	14(1)	20(1)	18(1)	0(1)	0(1)	1(1)
S(2)	24(1)	21(1)	21(1)	0(1)	-4(1)	5(1)

Tabelle 6.69: Bindungslängen in [TA-CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.390(6)	C(9)-C(10)	1.371(7)
C(1)-C(2)	1.391(7)	C(10)-C(11)	1.383(7)
C(1)-S(1)	1.764(5)	C(11)-C(12)	1.401(6)
C(2)-C(3)	1.386(7)	C(12)-S(1)	1.764(5)
C(3)-C(4)	1.392(7)	C(13)-Cl(7)	1.768(5)
C(4)-C(5)	1.389(8)	C(13)-S(1)	1.827(5)
C(5)-C(6)	1.399(7)	Cl(1)-Ta(1)	2.3416(13)
C(6)-S(2)	1.750(5)	Cl(2)-Ta(1)	2.3629(13)

C(7)-C(12)	1.389(7)	Cl(3)-Ta(1)	2.3483(13)
C(7)-C(8)	1.398(7)	Cl(4)-Ta(1)	2.3533(13)
C(7)-S(2)	1.754(5)	Cl(5)-Ta(1)	2.3400(12)
C(8)-C(9)	1.380(7)	Cl(6)-Ta(1)	2.3493(13)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.70: Bindungswinkel in [TA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	122.4(5)	Cl(7)-C(13)-S(1)	107.4(3)
C(6)-C(1)-S(1)	121.3(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(1)	89.31(5)
C(2)-C(1)-S(1)	116.3(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(3)	178.35(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	90.28(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(5)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(6)	92.06(5)
C(5)-C(4)-C(3)	121.3(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(6)	90.76(5)
C(4)-C(5)-C(6)	119.8(5)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(6)	89.55(5)
C(1)-C(6)-C(5)	118.1(5)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(4)	89.57(5)
C(1)-C(6)-S(2)	125.2(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	91.31(5)
C(5)-C(6)-S(2)	116.7(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(4)	88.84(5)
C(12)-C(7)-C(8)	118.1(5)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(4)	177.38(5)
C(12)-C(7)-S(2)	125.0(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(2)	89.22(4)
C(8)-C(7)-S(2)	116.9(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	178.15(5)
C(9)-C(8)-C(7)	119.8(5)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	91.22(5)
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(5)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(2)	88.17(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.5(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	89.80(5)
C(10)-C(11)-C(12)	118.1(5)	C(12)-S(1)-C(1)	104.4(2)
C(7)-C(12)-C(11)	122.0(5)	C(12)-S(1)-C(13)	101.1(2)
C(7)-C(12)-S(1)	121.2(4)	C(1)-S(1)-C(13)	101.6(2)
C(11)-C(12)-S(1)	116.6(4)	C(6)-S(2)-C(7)	104.1(2)



6.2.3 [TA-CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>]Tabelle 6.71: Kristallographische Daten von [TA-CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>7</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.265(3) Å b = 10.803(2) Å    β = 97.97(1)° c = 17.725(5) Å
Zellvolumen	2136.22(9) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.744 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	13.847 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1624
Kristallgröße	0.24 · 0.24 · 0.03 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.97° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 12 -23 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	18119
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4860
R(int)	0.0463
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3943
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.1332 / 0.6814
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0454; 0.0300
wR (F <sup>2</sup> )	0.0675
Goodness-of-Fit (GooF)	1.023
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.711 / -0.935 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.72: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2634(3)	0.7817(3)	0.1218(2)	17(1)
C(2)	4e	0.3152(3)	0.7917(3)	0.1972(2)	19(1)
C(3)	4e	0.2767(3)	0.8851(3)	0.2418(3)	24(1)
C(4)	4e	0.1875(3)	0.9654(4)	0.2111(3)	25(1)
C(5)	4e	0.1316(3)	0.9519(3)	0.1375(3)	22(1)
C(6)	4e	0.1683(3)	0.8582(3)	0.0909(2)	18(1)
C(7)	4e	0.1072(3)	0.6919(3)	-0.0262(2)	17(1)
C(8)	4e	0.0166(3)	0.6422(4)	-0.0799(3)	23(1)
C(9)	4e	0.0245(3)	0.5206(4)	-0.1031(2)	24(1)
C(10)	4e	0.1189(3)	0.4455(4)	-0.0727(2)	23(1)
C(11)	4e	0.2082(3)	0.4923(3)	-0.0199(3)	21(1)
C(12)	4e	0.2033(3)	0.6162(3)	0.0020(2)	16(1)
C(13)	4e	0.3976(3)	0.7741(3)	0.0015(2)	19(1)
Br(1)	4e	0.3841(1)	0.1893(1)	0.3326(1)	22(1)
Br(2)	4e	0.1685(1)	0.5988(1)	0.3136(1)	22(1)
Br(3)	4e	0.0857(1)	0.2899(1)	0.2802(1)	22(1)
Br(4)	4e	0.2586(1)	0.3795(1)	0.4609(1)	23(1)
Br(5)	4e	0.4745(1)	0.5111(1)	0.3552(1)	25(1)
Br(6)	4e	0.3125(1)	0.4113(1)	0.1838(1)	29(1)
Br(7)	4e	0.4746(1)	0.6696(1)	-0.0650(1)	23(1)
Nb(1)	4e	0.2800(1)	0.3979(1)	0.3223(1)	17(1)
S(1)	4e	0.3263(1)	0.6735(1)	0.0643(1)	16(1)
S(2)	4e	0.0929(1)	0.8482(1)	-0.0020(1)	22(1)

Tabelle 6.73: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	15(2)	16(2)	20(2)	0(2)	2(2)	-2(1)
C(2)	18(2)	21(2)	17(2)	3(2)	2(2)	-1(2)
C(3)	26(2)	27(2)	17(2)	-1(2)	-1(2)	-6(2)

C(4)	29(2)	21(2)	25(3)	-5(2)	7(2)	-3(2)
C(5)	25(2)	22(2)	21(3)	1(2)	6(2)	5(2)
C(6)	20(2)	15(2)	18(2)	4(2)	2(2)	-3(2)
C(7)	20(2)	18(2)	11(2)	1(2)	2(2)	-2(2)
C(8)	18(2)	27(2)	22(3)	2(2)	-3(2)	2(2)
C(9)	24(2)	30(2)	16(2)	-6(2)	-2(2)	-7(2)
C(10)	29(2)	20(2)	19(2)	-6(2)	3(2)	-4(2)
C(11)	23(2)	21(2)	20(2)	2(2)	3(2)	2(2)
C(12)	16(2)	19(2)	14(2)	5(2)	2(2)	-3(1)
C(13)	19(2)	19(2)	19(2)	0(2)	5(2)	2(2)
Br(1)	17(1)	17(1)	31(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
Br(2)	25(1)	19(1)	24(1)	5(1)	6(1)	7(1)
Br(3)	18(1)	23(1)	23(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
Br(4)	31(1)	23(1)	16(1)	2(1)	2(1)	3(1)
Br(5)	20(1)	19(1)	36(1)	-3(1)	2(1)	-2(1)
Br(6)	32(1)	36(1)	20(1)	2(1)	9(1)	5(1)
Br(7)	21(1)	28(1)	21(1)	-3(1)	4(1)	4(1)
Nb(1)	17(1)	16(1)	17(1)	1(1)	1(1)	2(1)
S(1)	15(1)	18(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
S(2)	25(1)	20(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	5(1)

Tabelle 6.74: Bindungslängen in [TA-CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.387(6)	C(9)-C(10)	1.386(5)
C(1)-C(6)	1.404(5)	C(10)-C(11)	1.372(5)
C(1)-S(1)	1.762(4)	C(11)-C(12)	1.397(5)
C(2)-C(3)	1.388(6)	C(12)-S(1)	1.761(4)
C(3)-C(4)	1.381(5)	C(13)-S(1)	1.820(4)
C(4)-C(5)	1.377(6)	C(13)-Br(7)	1.924(4)
C(5)-C(6)	1.403(6)	Br(1)-Nb(1)	2.5348(5)
C(6)-S(2)	1.748(4)	Br(2)-Nb(1)	2.5018(5)

C(7)-C(12)	1.393(5)	Br(3)-Nb(1)	2.5017(5)
C(7)-C(8)	1.402(5)	Br(4)-Nb(1)	2.5095(6)
C(7)-S(2)	1.755(4)	Br(5)-Nb(1)	2.5061(5)
C(8)-C(9)	1.383(6)	Br(6)-Nb(1)	2.5360(6)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.75: Bindungswinkel in [TA–CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.8(4)	S(1)-C(13)-Br(7)	107.37(18)
C(2)-C(1)-S(1)	117.4(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(2)	88.581(15)
C(6)-C(1)-S(1)	120.8(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(5)	176.02(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.9(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(5)	90.365(16)
C(4)-C(3)-C(2)	120.0(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(4)	93.231(18)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(4)	90.758(18)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(4)	Br(5)-Nb(1)-Br(4)	90.622(18)
C(5)-C(6)-C(1)	117.8(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(1)	89.056(15)
C(5)-C(6)-S(2)	117.0(3)	Br(2)-Nb(1)-Br(1)	177.28(2)
C(1)-C(6)-S(2)	125.2(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(1)	92.084(15)
C(12)-C(7)-C(8)	118.3(3)	Br(4)-Nb(1)-Br(1)	88.029(17)
C(12)-C(7)-S(2)	124.8(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(6)	88.572(18)
C(8)-C(7)-S(2)	116.8(3)	Br(2)-Nb(1)-Br(6)	91.694(18)
C(9)-C(8)-C(7)	119.7(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(6)	87.621(19)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(4)	Br(4)-Nb(1)-Br(6)	176.992(18)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(4)	Br(1)-Nb(1)-Br(6)	89.595(18)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(3)	C(12)-S(1)-C(1)	104.54(17)
C(7)-C(12)-C(11)	121.5(3)	C(12)-S(1)-C(13)	101.68(18)
C(7)-C(12)-S(1)	121.6(3)	C(1)-S(1)-C(13)	101.79(17)
C(11)-C(12)-S(1)	116.9(3)	C(6)-S(2)-C(7)	103.94(18)

6.2.4 [TA-CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>]Tabelle 6.76: Kristallographische Daten von [TA-CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>7</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.283(2) Å b = 10.846(2) Å    β = 97.85(1)° c = 17.683(3) Å
Zellvolumen	2143.64(7) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 3.008 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	18.365 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1752
Kristallgröße	0.22 · 0.21 · 0.21 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.96° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	35507
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4913
R(int)	0.0753
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4131
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.1076 / 0.1140
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0410; 0.0308
wR (F <sup>2</sup> )	0.0707
Goodness-of-Fit (GooF)	1.098
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.115 / -1.584 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.77: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2625(5)	0.2834(5)	0.1223(3)	25(1)
C(2)	4e	0.3146(5)	0.2931(5)	0.1980(3)	27(1)
C(3)	4e	0.2761(5)	0.3860(5)	0.2422(3)	31(1)
C(4)	4e	0.1868(5)	0.4656(5)	0.2116(3)	29(1)
C(5)	4e	0.1312(5)	0.4519(5)	0.1369(3)	29(1)
C(6)	4e	0.1673(5)	0.3581(5)	0.0908(3)	24(1)
C(7)	4e	0.1068(5)	0.1913(5)	-0.0258(3)	26(1)
C(8)	4e	0.0176(5)	0.1419(5)	-0.0793(3)	28(1)
C(9)	4e	0.0251(5)	0.0206(5)	-0.1024(3)	31(1)
C(10)	4e	0.1199(5)	-0.0536(5)	-0.0722(3)	31(1)
C(11)	4e	0.2091(5)	-0.0064(5)	-0.0193(3)	28(1)
C(12)	4e	0.2028(5)	0.1166(5)	0.0028(3)	23(1)
C(13)	4e	0.3968(5)	0.2750(5)	0.0016(3)	27(1)
Br(1)	4e	0.6158(1)	0.1909(1)	0.1684(1)	29(1)
Br(2)	4e	0.8315(1)	0.5967(1)	0.1876(1)	29(1)
Br(3)	4e	0.5273(1)	0.5100(1)	0.1447(1)	32(1)
Br(4)	4e	0.6891(1)	0.4107(1)	0.3168(1)	35(1)
Br(5)	4e	0.9139(1)	0.2888(1)	0.2193(1)	28(1)
Br(6)	4e	0.7427(1)	0.3790(1)	0.0399(1)	30(1)
Br(7)	4e	0.4744(1)	0.1704(1)	-0.0648(1)	30(1)
Ta(1)	4e	0.7206(1)	0.3970(1)	0.1783(1)	23(1)
S(1)	4e	0.3261(1)	0.1747(1)	0.0648(1)	23(1)
S(2)	4e	0.0929(1)	0.3478(1)	-0.0019(1)	29(1)

Tabelle 6.78: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	23(3)	28(3)	25(3)	0(2)	5(2)	1(2)
C(2)	22(3)	29(3)	29(3)	3(2)	2(2)	1(2)
C(3)	29(3)	37(3)	27(3)	-2(2)	4(2)	-6(2)
C(4)	31(3)	28(3)	30(3)	-6(2)	10(2)	-3(2)
C(5)	30(3)	26(3)	32(3)	2(2)	9(2)	2(2)
C(6)	24(3)	26(2)	23(2)	1(2)	5(2)	-2(2)
C(7)	26(3)	28(3)	24(3)	0(2)	6(2)	-1(2)
C(8)	22(3)	36(3)	24(3)	3(2)	1(2)	-5(2)
C(9)	32(3)	38(3)	24(3)	-4(2)	4(2)	-8(2)
C(10)	34(3)	30(3)	28(3)	-4(2)	5(2)	0(2)
C(11)	33(3)	25(3)	26(3)	1(2)	6(2)	4(2)
C(12)	24(3)	25(2)	19(2)	2(2)	0(2)	-3(2)
C(13)	27(3)	28(3)	26(3)	-3(2)	8(2)	3(2)
Br(1)	25(1)	24(1)	37(1)	3(1)	1(1)	-3(1)
Br(2)	33(1)	26(1)	30(1)	-5(1)	9(1)	-7(1)
Br(3)	28(1)	27(1)	42(1)	2(1)	5(1)	2(1)
Br(4)	40(1)	43(1)	26(1)	-2(1)	13(1)	-5(1)
Br(5)	25(1)	31(1)	28(1)	-1(1)	0(1)	-1(1)
Br(6)	38(1)	31(1)	22(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
Br(7)	29(1)	36(1)	27(1)	-3(1)	7(1)	3(1)
Ta(1)	24(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
S(1)	22(1)	24(1)	23(1)	0(1)	3(1)	0(1)
S(2)	32(1)	28(1)	26(1)	1(1)	-2(1)	6(1)

Tabelle 6.79: Bindungslängen in  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atome	Abstand / $\text{\AA}$	Atome	Abstand / $\text{\AA}$
C(1)-C(2)	1.391(7)	C(9)-C(10)	1.386(8)
C(1)-C(6)	1.399(7)	C(10)-C(11)	1.375(8)
C(1)-S(1)	1.771(5)	C(11)-C(12)	1.395(7)
C(2)-C(3)	1.382(8)	C(12)-S(1)	1.765(5)

C(3)-C(4)	1.380(8)	C(13)-S(1)	1.819(5)
C(4)-C(5)	1.391(8)	C(13)-Br(7)	1.927(5)
C(5)-C(6)	1.398(7)	Br(1)-Ta(1)	2.5236(5)
C(6)-S(2)	1.740(5)	Br(2)-Ta(1)	2.4957(5)
C(7)-C(8)	1.391(7)	Br(3)-Ta(1)	2.5020(6)
C(7)-C(12)	1.392(7)	Br(4)-Ta(1)	2.5250(6)
C(7)-S(2)	1.761(5)	Br(5)-Ta(1)	2.4957(6)
C(8)-C(9)	1.384(8)	Br(6)-Ta(1)	2.5027(6)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.80: Bindungswinkel in [TA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.7(5)	S(1)-C(13)-Br(7)	107.2(3)
C(2)-C(1)-S(1)	116.9(4)	Br(5)-Ta(1)-Br(2)	88.771(19)
C(6)-C(1)-S(1)	120.4(4)	Br(5)-Ta(1)-Br(3)	176.78(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.4(5)	Br(2)-Ta(1)-Br(3)	90.192(19)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(5)	Br(5)-Ta(1)-Br(6)	92.713(19)
C(3)-C(4)-C(5)	121.1(5)	Br(2)-Ta(1)-Br(6)	90.914(19)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(5)	Br(3)-Ta(1)-Br(6)	90.36(2)
C(5)-C(6)-C(1)	117.3(5)	Br(5)-Ta(1)-Br(1)	89.217(18)
C(5)-C(6)-S(2)	117.0(4)	Br(2)-Ta(1)-Br(1)	177.83(2)
C(1)-C(6)-S(2)	125.7(4)	Br(3)-Ta(1)-Br(1)	91.860(18)
C(8)-C(7)-C(12)	118.6(5)	Br(6)-Ta(1)-Br(1)	88.357(19)
C(8)-C(7)-S(2)	117.0(4)	Br(5)-Ta(1)-Br(4)	88.80(2)
C(12)-C(7)-S(2)	124.3(4)	Br(2)-Ta(1)-Br(4)	91.198(19)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(5)	Br(3)-Ta(1)-Br(4)	88.17(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(5)	Br(6)-Ta(1)-Br(4)	177.43(2)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(5)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	89.58(2)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(5)	C(12)-S(1)-C(1)	104.4(2)
C(7)-C(12)-C(11)	121.4(5)	C(12)-S(1)-C(13)	101.9(2)
C(7)-C(12)-S(1)	121.7(4)	C(1)-S(1)-C(13)	101.6(2)
C(11)-C(12)-S(1)	116.8(4)	C(6)-S(2)-C(7)	103.9(3)



6.2.5 [SeA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.81: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> NbSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K $\alpha$ )
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 8.080(1) Å $\alpha$ = 106.35(1)° b = 11.727(2) Å $\beta$ = 109.14(1)° c = 11.792(2) Å $\gamma$ = 90.97(1)°
Zellvolumen	1005.43(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 1.919 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient $\mu$	5.142 mm <sup>-1</sup>
F(000)	632
Kristallgröße	0.14 · 0.12 · 0.05 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.02° ≤ $\theta$ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ k ≤ 15 -15 ≤ l ≤ 15
Anzahl der gemessenen Reflexe	28807
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4632
R(int)	0.0433
Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3997
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.5414 / 0.7867
R [alle $F_o$ ]; R [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0.0356; 0.0266
wR (F <sup>2</sup> )	0.0589
Goodness-of-Fit (GooF)	1.072
Restelektronendichte (max./min. $\rho$ )	0.511 / -0.875 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.82: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.5605(3)	0.2336(2)	0.1098(2)	18(1)
C(2)	2i	0.5828(4)	0.2345(3)	-0.0019(3)	21(1)
C(3)	2i	0.6723(4)	0.1478(3)	-0.0559(3)	24(1)
C(4)	2i	0.7370(4)	0.0616(3)	0.0020(3)	24(1)
C(5)	2i	0.7096(4)	0.0594(3)	0.1110(3)	22(1)
C(6)	2i	0.6202(3)	0.1463(2)	0.1670(3)	19(1)
C(7)	2i	0.3772(4)	0.1961(2)	0.3077(3)	19(1)
C(8)	2i	0.2752(4)	0.1500(3)	0.3640(3)	25(1)
C(9)	2i	0.1161(4)	0.1906(3)	0.3637(3)	27(1)
C(10)	2i	0.0528(4)	0.2764(3)	0.3058(3)	27(1)
C(11)	2i	0.1480(4)	0.3219(3)	0.2469(3)	21(1)
C(12)	2i	0.3106(4)	0.2829(2)	0.2502(2)	18(1)
C(13)	2i	0.6296(4)	0.4504(3)	0.3362(3)	22(1)
Cl(1)	2i	-0.2307(1)	0.1522(1)	0.6385(1)	42(1)
Cl(2)	2i	0.2682(1)	0.4389(1)	0.8774(1)	27(1)
Cl(3)	2i	-0.1533(1)	0.4099(1)	0.8568(1)	27(1)
Cl(4)	2i	0.0901(1)	0.2050(1)	0.9254(1)	23(1)
Cl(5)	2i	0.1957(1)	0.1644(1)	0.6726(1)	45(1)
Cl(6)	2i	-0.0427(1)	0.3848(1)	0.5998(1)	23(1)
Cl(7)	2i	0.5487(1)	0.5810(1)	0.4015(1)	34(1)
Nb(1)	2i	0.0197(1)	0.2915(1)	0.7592(1)	19(1)
Se(1)	2i	0.4406(1)	0.3602(1)	0.1776(1)	17(1)
Se(2)	2i	0.6005(1)	0.1397(1)	0.3217(1)	22(1)

Tabelle 6.83: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	18(1)	16(1)	16(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(2)	20(1)	20(1)	21(1)	7(1)	5(1)	1(1)
C(3)	24(2)	27(2)	22(2)	4(1)	12(1)	-1(1)

C(4)	20(1)	23(2)	25(2)	1(1)	9(1)	4(1)
C(5)	20(1)	18(1)	25(2)	5(1)	5(1)	3(1)
C(6)	17(1)	17(1)	17(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(7)	24(1)	14(1)	17(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(8)	34(2)	18(1)	22(2)	6(1)	9(1)	0(1)
C(9)	30(2)	26(2)	25(2)	5(1)	12(1)	-5(1)
C(10)	21(1)	28(2)	29(2)	4(1)	9(1)	0(1)
C(11)	18(1)	21(2)	21(1)	5(1)	4(1)	2(1)
C(12)	22(1)	16(1)	15(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(13)	17(1)	22(2)	22(1)	5(1)	4(1)	1(1)
Cl(1)	60(1)	30(1)	24(1)	9(1)	0(1)	-19(1)
Cl(2)	24(1)	32(1)	24(1)	13(1)	4(1)	-1(1)
Cl(3)	28(1)	27(1)	29(1)	11(1)	12(1)	11(1)
Cl(4)	29(1)	24(1)	21(1)	12(1)	8(1)	8(1)
Cl(5)	76(1)	44(1)	38(1)	22(1)	37(1)	39(1)
Cl(6)	27(1)	22(1)	19(1)	11(1)	5(1)	2(1)
Cl(7)	40(1)	24(1)	29(1)	-1(1)	8(1)	5(1)
Nb(1)	25(1)	16(1)	16(1)	7(1)	6(1)	5(1)
Se(1)	19(1)	15(1)	17(1)	7(1)	6(1)	4(1)
Se(2)	28(1)	21(1)	19(1)	9(1)	6(1)	9(1)

Tabelle 6.84: Bindungslängen in [SeA-CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.388(4)	C(9)-C(10)	1.383(4)
C(1)-C(2)	1.389(4)	C(10)-C(11)	1.380(4)
C(1)-Se(1)	1.916(3)	C(11)-C(12)	1.391(4)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(12)-Se(1)	1.911(3)
C(3)-C(4)	1.391(4)	C(13)-Cl(7)	1.751(3)
C(4)-C(5)	1.381(4)	C(13)-Se(1)	1.976(3)
C(5)-C(6)	1.398(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.3399(8)
C(6)-Se(2)	1.905(3)	Cl(2)-Nb(1)	2.3780(8)
C(7)-C(12)	1.398(4)	Cl(3)-Nb(1)	2.3296(7)
C(7)-C(8)	1.399(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3668(7)

C(7)-Se(2)	1.905(3)	Cl(5)-Nb(1)	2.3354(8)
C(8)-C(9)	1.378(4)	Cl(6)-Nb(1)	2.3537(7)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.85: Bindungswinkel in [SeA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	122.0(3)	Cl(7)-C(13)-Se(1)	107.03(14)
C(6)-C(1)-Se(1)	122.8(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	175.54(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.2(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(1)	88.68(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.1(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(1)	90.84(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.6(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(6)	91.99(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(6)	92.44(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(6)	89.75(3)
C(1)-C(6)-C(5)	118.2(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(4)	87.31(3)
C(1)-C(6)-Se(2)	125.0(2)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(4)	88.28(3)
C(5)-C(6)-Se(2)	116.8(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	92.53(3)
C(12)-C(7)-C(8)	117.7(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(4)	177.60(3)
C(12)-C(7)-Se(2)	125.2(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	90.32(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	117.0(2)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(2)	90.33(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.6(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	177.56(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(2)	88.06(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.3(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	89.65(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.0(3)	C(12)-Se(1)-C(1)	101.99(11)
C(11)-C(12)-C(7)	121.8(3)	C(12)-Se(1)-C(13)	97.33(12)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.8(2)	C(1)-Se(1)-C(13)	101.25(11)
C(7)-C(12)-Se(1)	122.4(2)	C(7)-Se(2)-C(6)	100.54(11)

6.2.6 [SeA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Tabelle 6.86: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>9</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 17.271(4) Å b = 7.735(2) Å    β = 119.88(1)° c = 20.724(4) Å
Zellvolumen	2400.70(10) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.319 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	8.613 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1560
Kristallgröße	0.16 · 0.04 · 0.03 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.92° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-22 ≤ h ≤ 21 -10 ≤ k ≤ 9 -26 ≤ l ≤ 26
Anzahl der gemessenen Reflexe	17669
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5468
R(int)	0.0474
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4335
Zahl der verfeinerten Parameter	235
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.3468 / 0.7583
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0509; 0.0327
wR (F <sup>2</sup> )	0.0679
Goodness-of-Fit (GooF)	1.064
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.055 / -1.648 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.87: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.3220(3)	-0.1628(5)	-0.2843(2)	20(1)
C(2)	4e	0.3595(3)	-0.1829(6)	-0.3300(2)	28(1)
C(3)	4e	0.4509(3)	-0.1785(6)	-0.2982(3)	35(1)
C(4)	4e	0.5046(3)	-0.1579(7)	-0.2221(3)	38(1)
C(5)	4e	0.4667(3)	-0.1421(6)	-0.1766(2)	31(1)
C(6)	4e	0.3742(3)	-0.1431(5)	-0.2078(2)	24(1)
C(7)	4e	0.2262(3)	-0.2541(5)	-0.1864(2)	20(1)
C(8)	4e	0.2030(3)	-0.3367(5)	-0.1390(2)	26(1)
C(9)	4e	0.1290(3)	-0.4426(6)	-0.1675(2)	27(1)
C(10)	4e	0.0796(3)	-0.4759(6)	-0.2428(3)	30(1)
C(11)	4e	0.1008(3)	-0.3955(5)	-0.2917(2)	26(1)
C(12)	4e	0.1735(3)	-0.2826(5)	-0.2627(2)	21(1)
C(13)	4e	0.1746(3)	0.0722(6)	-0.3152(3)	31(1)
C(14)	4e	-0.3756(3)	-0.1355(6)	-0.4112(2)	33(1)
Cl(1)	4e	-0.1208(1)	-0.6624(2)	-0.4764(1)	38(1)
Cl(2)	4e	-0.2706(1)	-0.1321(2)	-0.5295(1)	50(1)
Cl(3)	4e	-0.3265(1)	-0.5341(2)	-0.5228(1)	29(1)
Cl(4)	4e	-0.1515(1)	-0.3710(2)	-0.3751(1)	32(1)
Cl(5)	4e	-0.0679(1)	-0.2492(2)	-0.4837(1)	57(1)
Cl(6)	4e	-0.2403(1)	-0.4354(1)	-0.6285(1)	26(1)
Cl(7)	4e	0.0638(1)	0.0976(2)	-0.3375(1)	42(1)
Cl(8)	4e	-0.4781(1)	-0.2430(2)	-0.4639(1)	41(1)
Cl(9)	4e	-0.3441(1)	-0.1223(2)	-0.3162(1)	32(1)
Ta(1)	4e	-0.1937(1)	-0.3978(1)	-0.5003(1)	23(1)
Se(2)	4e	0.3296(1)	-0.1102(1)	-0.1412(1)	25(1)
Se(1)	4e	0.1945(1)	-0.1681(1)	-0.3339(1)	22(1)

Tabelle 6.88: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	18(2)	23(2)	20(2)	-2(2)	10(2)	-1(2)
C(2)	29(3)	31(3)	29(2)	-5(2)	19(2)	-8(2)
C(3)	33(3)	42(3)	38(3)	-7(2)	25(2)	-6(2)
C(4)	22(3)	48(3)	46(3)	-3(3)	18(2)	-4(2)
C(5)	22(2)	40(3)	27(2)	-6(2)	9(2)	-9(2)
C(6)	24(2)	25(2)	24(2)	-5(2)	12(2)	-4(2)
C(7)	18(2)	21(2)	24(2)	0(2)	14(2)	2(2)
C(8)	31(3)	21(2)	29(2)	1(2)	19(2)	7(2)
C(9)	30(3)	26(2)	31(2)	5(2)	19(2)	4(2)
C(10)	26(3)	25(2)	43(3)	0(2)	19(2)	-2(2)
C(11)	20(2)	27(2)	25(2)	-1(2)	7(2)	0(2)
C(12)	21(2)	21(2)	24(2)	2(2)	13(2)	1(2)
C(13)	24(3)	27(3)	38(3)	10(2)	12(2)	5(2)
C(14)	24(3)	44(3)	25(2)	3(2)	8(2)	-3(2)
Cl(1)	40(1)	49(1)	30(1)	15(1)	21(1)	23(1)
Cl(2)	84(1)	31(1)	34(1)	8(1)	28(1)	18(1)
Cl(3)	21(1)	45(1)	20(1)	3(1)	9(1)	-2(1)
Cl(4)	40(1)	37(1)	17(1)	-1(1)	11(1)	-7(1)
Cl(5)	46(1)	88(1)	28(1)	1(1)	12(1)	-40(1)
Cl(6)	31(1)	30(1)	17(1)	2(1)	12(1)	-3(1)
Cl(7)	29(1)	41(1)	49(1)	-5(1)	16(1)	8(1)
Cl(8)	29(1)	43(1)	37(1)	-6(1)	6(1)	-6(1)
Cl(9)	33(1)	35(1)	24(1)	-2(1)	13(1)	-4(1)
Ta(1)	24(1)	27(1)	15(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
Se(2)	24(1)	31(1)	19(1)	-6(1)	11(1)	-5(1)
Se(1)	20(1)	26(1)	18(1)	2(1)	8(1)	0(1)

Tabelle 6.89: Bindungslängen in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.387(6)	C(10)-C(11)	1.386(6)
C(1)-C(2)	1.397(6)	C(11)-C(12)	1.396(6)
C(1)-Se(1)	1.912(4)	C(12)-Se(1)	1.905(4)
C(2)-C(3)	1.375(6)	C(13)-Cl(7)	1.741(5)
C(3)-C(4)	1.384(7)	C(13)-Se(1)	1.964(4)
C(4)-C(5)	1.395(6)	C(14)-Cl(8)	1.758(5)
C(5)-C(6)	1.393(6)	C(14)-Cl(9)	1.765(4)
C(6)-Se(2)	1.905(4)	Cl(1)-Ta(1)	2.3233(12)
C(7)-C(8)	1.388(6)	Cl(2)-Ta(1)	2.3566(12)
C(7)-C(12)	1.394(5)	Cl(3)-Ta(1)	2.3517(11)
C(7)-Se(2)	1.907(4)	Cl(4)-Ta(1)	2.3298(10)
C(8)-C(9)	1.379(6)	Cl(5)-Ta(1)	2.3266(13)
C(9)-C(10)	1.379(6)	Cl(6)-Ta(1)	2.3786(9)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.90: Bindungswinkel in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6] \cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	122.0(4)	Cl(8)-C(14)-Cl(9)	112.1(3)
C(6)-C(1)-Se(1)	122.4(3)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(5)	92.12(6)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.6(3)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	90.32(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(4)	92.34(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.5(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	91.06(4)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(4)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(3)	176.27(5)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	89.60(4)
C(1)-C(6)-C(5)	118.2(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	177.78(4)
C(1)-C(6)-Se(2)	125.2(3)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(2)	88.46(6)
C(5)-C(6)-Se(2)	116.5(3)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	91.80(4)



C(8)-C(7)-C(12)	118.3(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	88.29(5)
C(8)-C(7)-Se(2)	116.8(3)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(6)	88.63(4)
C(12)-C(7)-Se(2)	124.9(3)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(6)	89.85(4)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(6)	177.61(4)
C(10)-C(9)-C(8)	121.0(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(6)	88.27(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(4)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(6)	89.22(4)
C(10)-C(11)-C(12)	118.3(4)	C(6)-Se(2)-C(7)	100.56(17)
C(7)-C(12)-C(11)	121.8(4)	C(12)-Se(1)-C(1)	101.91(17)
C(7)-C(12)-Se(1)	122.4(3)	C(12)-Se(1)-C(13)	99.62(19)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.7(3)	C(1)-Se(1)-C(13)	98.15(18)
Cl(7)-C(13)-Se(1)	109.4(2)		

6.2.7 [SeA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Tabelle 6.91: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>] · CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>9</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 17.622(4) Å b = 8.003(1) Å    β = 119.22(2)° c = 21.365(5) Å
Zellvolumen	2629.72(9) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 3.128 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	20.624 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2208
Kristallgröße	0.33 · 0.10 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.06° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-22 ≤ h ≤ 22 - 9 ≤ k ≤ 10 -27 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen Reflexe	34737
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6020
R(int)	0.0996
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4524
Zahl der verfeinerten Parameter	235
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.0560 / 0.6831
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0709; 0.0464
wR (F <sup>2</sup> )	0.1188
Goodness-of-Fit (Goof)	1.047
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.952 / -2.478 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.92: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	-0.3227(4)	-0.2225(9)	-0.2596(4)	20(2)
C(2)	4e	-0.3931(5)	-0.1130(10)	-0.2867(5)	28(2)
C(3)	4e	-0.4149(5)	-0.0405(11)	-0.2389(5)	34(2)
C(4)	4e	-0.3665(6)	-0.0716(11)	-0.1667(5)	32(2)
C(5)	4e	-0.2946(5)	-0.1732(11)	-0.1399(5)	29(2)
C(6)	4e	-0.2699(5)	-0.2515(9)	-0.1853(4)	20(2)
C(7)	4e	-0.1263(5)	-0.3526(10)	-0.2088(4)	26(2)
C(8)	4e	-0.0355(5)	-0.3516(12)	-0.1795(5)	35(2)
C(9)	4e	0.0008(6)	-0.3301(13)	-0.2231(5)	42(2)
C(10)	4e	-0.0493(6)	-0.3070(12)	-0.2955(5)	39(2)
C(11)	4e	-0.1389(5)	-0.3038(11)	-0.3256(5)	32(2)
C(12)	4e	-0.1763(5)	-0.3283(10)	-0.2822(4)	23(2)
C(13)	4e	-0.3175(5)	-0.5603(10)	-0.3148(5)	37(2)
C(14)	4e	-0.1263(5)	-0.8677(12)	-0.0861(4)	36(2)
Br(1)	4e	0.3808(1)	-0.6671(1)	0.0244(1)	48(1)
Br(2)	4e	0.2285(1)	-0.1152(1)	-0.0317(1)	48(1)
Br(3)	4e	0.1683(1)	-0.5280(1)	-0.0230(1)	30(1)
Br(4)	4e	0.3497(1)	-0.3617(1)	0.1294(1)	34(1)
Br(5)	4e	0.4403(1)	-0.2401(2)	0.0185(1)	63(1)
Br(6)	4e	0.2625(1)	-0.4319(1)	-0.1312(1)	27(1)
Br(7)	4e	-0.4333(1)	-0.6015(1)	-0.3341(1)	40(1)
Br(8)	4e	-0.0161(1)	-0.7544(1)	-0.0289(1)	43(1)
Br(9)	4e	-0.1570(1)	-0.8790(1)	-0.1853(1)	33(1)
Ta(1)	4e	0.3085(1)	-0.3908(1)	0.0010(1)	24(1)
Se(1)	4e	-0.3008(1)	-0.3271(1)	-0.3297(1)	24(1)
Se(2)	4e	-0.1703(1)	-0.3909(1)	-0.1444(1)	28(1)

Tabelle 6.93: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	17(3)	19(4)	21(4)	-1(3)	7(3)	1(3)
C(2)	23(4)	24(4)	28(5)	4(3)	5(4)	5(3)
C(3)	31(5)	28(5)	43(6)	-2(4)	19(4)	6(4)
C(4)	40(5)	28(5)	36(5)	-5(4)	26(4)	-2(4)
C(5)	28(4)	32(5)	29(5)	-3(4)	15(4)	-4(3)
C(6)	22(4)	16(4)	24(4)	9(3)	13(3)	2(3)
C(7)	22(4)	26(4)	28(4)	2(3)	12(3)	4(3)
C(8)	18(4)	51(6)	31(5)	7(4)	8(4)	10(4)
C(9)	22(4)	55(6)	44(6)	0(5)	12(4)	1(4)
C(10)	32(5)	48(6)	48(6)	3(5)	28(5)	13(4)
C(11)	25(4)	38(5)	29(5)	-4(4)	10(4)	3(3)
C(12)	23(4)	23(4)	20(4)	-2(3)	9(3)	-1(3)
C(13)	31(5)	18(4)	52(6)	-8(4)	13(4)	0(3)
C(14)	30(5)	52(6)	22(5)	-1(4)	9(4)	-12(4)
Br(1)	53(1)	59(1)	38(1)	24(1)	28(1)	36(1)
Br(2)	79(1)	27(1)	39(1)	8(1)	30(1)	13(1)
Br(3)	21(1)	42(1)	23(1)	4(1)	8(1)	-3(1)
Br(4)	37(1)	40(1)	19(1)	-1(1)	9(1)	-8(1)
Br(5)	42(1)	108(1)	31(1)	-3(1)	12(1)	-43(1)
Br(6)	34(1)	26(1)	19(1)	1(1)	11(1)	-4(1)
Br(7)	30(1)	42(1)	38(1)	4(1)	9(1)	-10(1)
Br(8)	26(1)	43(1)	43(1)	-9(1)	4(1)	-4(1)
Br(9)	35(1)	31(1)	28(1)	0(1)	12(1)	-4(1)
Ta(1)	22(1)	29(1)	18(1)	2(1)	7(1)	-2(1)
Se(1)	20(1)	25(1)	22(1)	-2(1)	6(1)	1(1)
Se(2)	24(1)	32(1)	24(1)	7(1)	10(1)	7(1)

Tabelle 6.94: Bindungslängen in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.393(10)	C(10)-C(11)	1.384(12)
C(1)-C(6)	1.413(10)	C(11)-C(12)	1.389(12)
C(1)-Se(1)	1.914(8)	C(12)-Se(1)	1.915(7)
C(2)-C(3)	1.381(12)	C(13)-Br(7)	1.903(9)
C(3)-C(4)	1.373(12)	C(13)-Se(1)	1.940(8)
C(4)-C(5)	1.374(12)	C(14)-Br(9)	1.915(9)
C(5)-C(6)	1.391(11)	C(14)-Br(8)	1.941(8)
C(6)-Se(2)	1.895(7)	Br(1)-Ta(1)	2.4783(10)
C(7)-C(12)	1.388(11)	Br(2)-Ta(1)	2.5250(10)
C(7)-C(8)	1.406(11)	Br(3)-Ta(1)	2.5165(8)
C(7)-Se(2)	1.904(8)	Br(4)-Ta(1)	2.4841(9)
C(8)-C(9)	1.374(13)	Br(5)-Ta(1)	2.4789(10)
C(9)-C(10)	1.369(13)	Br(6)-Ta(1)	2.5494(8)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.95: Bindungswinkel in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.4(7)	Br(9)-C(14)-Br(8)	112.0(4)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.4(6)	Br(5)-Ta(1)-Br(1)	92.98(5)
C(6)-C(1)-Se(1)	122.2(5)	Br(5)-Ta(1)-Br(4)	92.32(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.0(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	90.92(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(8)	Br(5)-Ta(1)-Br(3)	175.96(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.1(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(3)	90.51(4)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(8)	Br(4)-Ta(1)-Br(3)	89.66(3)
C(5)-C(6)-C(1)	116.7(7)	Br(5)-Ta(1)-Br(2)	88.40(5)
C(5)-C(6)-Se(2)	118.6(6)	Br(1)-Ta(1)-Br(2)	176.13(4)
C(1)-C(6)-Se(2)	124.6(6)	Br(4)-Ta(1)-Br(2)	92.64(3)

C(12)-C(7)-C(8)	117.3(8)	Br(3)-Ta(1)-Br(2)	88.00(4)
C(12)-C(7)-Se(2)	125.6(6)	Br(5)-Ta(1)-Br(6)	89.89(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	117.1(6)	Br(1)-Ta(1)-Br(6)	87.87(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.3(8)	Br(4)-Ta(1)-Br(6)	177.54(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.8(8)	Br(3)-Ta(1)-Br(6)	88.20(3)
C(9)-C(10)-C(11)	119.2(9)	Br(2)-Ta(1)-Br(6)	88.52(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.5(8)	C(1)-Se(1)-C(12)	101.8(3)
C(11)-C(12)-C(7)	121.9(7)	C(1)-Se(1)-C(13)	100.8(4)
C(11)-C(12)-Se(1)	116.1(6)	C(12)-Se(1)-C(13)	97.7(3)
C(7)-C(12)-Se(1)	122.0(6)	C(6)-Se(2)-C(7)	100.6(3)
Br(7)-C(13)-Se(1)	111.3(4)		

6.2.8 [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.96: Kristallographische Daten von [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> NbOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.032(5) Å b = 10.424(4) Å    β = 98.47(2)° c = 16.962(9) Å
Zellvolumen	1929.20(15) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 1.912 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.699 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1088
Kristallgröße	0.16 · 0.12 · 0.05 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.07° ≤ θ ≤ 27.48°
Erfasster hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 12 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	17993
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4389
R(int)	0.0653
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3192
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.7688 / 0.9214
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0696; 0.0409
wR (F <sup>2</sup> )	0.0919
Goodness-of-Fit (GooF)	1.062
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.656 / -0.876 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.97: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2647(3)	0.7890(4)	0.1157(2)	24(1)
C(2)	4e	0.3132(4)	0.8203(4)	0.1942(2)	26(1)
C(3)	4e	0.2602(4)	0.9184(4)	0.2314(3)	32(1)
C(4)	4e	0.1598(4)	0.9846(4)	0.1906(3)	34(1)
C(5)	4e	0.1104(4)	0.9513(4)	0.1141(3)	30(1)
C(6)	4e	0.1619(3)	0.8518(4)	0.0765(2)	25(1)
C(7)	4e	0.1131(3)	0.6934(3)	-0.0249(2)	24(1)
C(8)	4e	0.0167(4)	0.6492(4)	-0.0802(2)	27(1)
C(9)	4e	0.0193(4)	0.5238(4)	-0.1065(2)	30(1)
C(10)	4e	0.1152(4)	0.4425(4)	-0.0793(2)	29(1)
C(11)	4e	0.2125(4)	0.4866(4)	-0.0253(2)	27(1)
C(12)	4e	0.2108(3)	0.6132(3)	0.0005(2)	23(1)
C(13)	4e	0.4090(4)	0.7722(4)	-0.0053(2)	26(1)
Cl(1)	4e	0.3796(1)	0.2085(1)	0.3318(1)	29(1)
Cl(2)	4e	0.1766(1)	0.6075(1)	0.3133(1)	30(1)
Cl(3)	4e	0.2558(1)	0.3919(1)	0.4561(1)	32(1)
Cl(4)	4e	0.4676(1)	0.5149(1)	0.3568(1)	33(1)
Cl(5)	4e	0.3100(1)	0.4231(1)	0.1865(1)	36(1)
Cl(6)	4e	0.0929(1)	0.3067(1)	0.2797(1)	27(1)
Cl(7)	4e	0.4736(1)	0.6681(1)	-0.0692(1)	32(1)
Nb(1)	4e	0.2793(1)	0.4102(1)	0.3206(1)	22(1)
O(1)	4e	0.1064(2)	0.8193(2)	0.0010(2)	27(1)
S(1)	4e	0.3384(1)	0.6727(1)	0.0644(1)	22(1)

Tabelle 6.98: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	27(2)	23(2)	25(2)	0(2)	6(2)	-4(2)
C(2)	24(2)	25(2)	28(2)	1(2)	2(2)	-5(2)
C(3)	37(2)	32(2)	28(2)	-8(2)	8(2)	-9(2)



C(4)	38(2)	23(2)	42(3)	-7(2)	16(2)	-6(2)
C(5)	33(2)	24(2)	35(2)	4(2)	9(2)	3(2)
C(6)	27(2)	23(2)	25(2)	3(2)	5(2)	-1(2)
C(7)	25(2)	22(2)	23(2)	2(2)	2(2)	0(2)
C(8)	23(2)	31(2)	26(2)	5(2)	-1(2)	2(2)
C(9)	26(2)	39(2)	23(2)	-3(2)	-1(2)	-5(2)
C(10)	35(2)	25(2)	27(2)	-5(2)	5(2)	-5(2)
C(11)	28(2)	23(2)	29(2)	-3(2)	5(2)	0(2)
C(12)	24(2)	25(2)	19(2)	-1(2)	0(2)	-1(2)
C(13)	28(2)	24(2)	26(2)	1(2)	7(2)	3(2)
Cl(1)	26(1)	22(1)	38(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)
Cl(2)	31(1)	23(1)	38(1)	3(1)	7(1)	6(1)
Cl(3)	38(1)	33(1)	24(1)	0(1)	4(1)	1(1)
Cl(4)	26(1)	26(1)	48(1)	-7(1)	6(1)	-2(1)
Cl(5)	40(1)	42(1)	29(1)	5(1)	12(1)	7(1)
Cl(6)	26(1)	27(1)	28(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
Cl(7)	31(1)	35(1)	32(1)	-1(1)	10(1)	6(1)
Nb(1)	22(1)	20(1)	24(1)	1(1)	3(1)	2(1)
O(1)	27(2)	25(1)	29(2)	0(1)	0(1)	6(1)
S(1)	20(1)	22(1)	23(1)	0(1)	1(1)	0(1)

Tabelle 6.99: Bindungslängen in [PhA-CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.391(5)	C(9)-C(10)	1.381(6)
C(1)-C(2)	1.398(5)	C(10)-C(11)	1.382(5)
C(1)-S(1)	1.760(4)	C(11)-C(12)	1.391(5)
C(2)-C(3)	1.376(6)	C(12)-S(1)	1.758(4)
C(3)-C(4)	1.399(6)	C(13)-Cl(7)	1.756(4)
C(4)-C(5)	1.375(6)	C(13)-S(1)	1.831(4)
C(5)-C(6)	1.383(6)	Cl(1)-Nb(1)	2.3706(9)
C(6)-O(1)	1.378(5)	Cl(2)-Nb(1)	2.3422(9)
C(7)-C(12)	1.382(5)	Cl(3)-Nb(1)	2.3588(11)
C(7)-O(1)	1.389(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3470(10)

C(7)-C(8)	1.389(5)	Cl(5)-Nb(1)	2.3531(11)
C(8)-C(9)	1.383(6)	Cl(6)-Nb(1)	2.3351(10)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.100: Bindungswinkel in [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	121.1(4)	Cl(7)-C(13)-S(1)	107.3(2)
C(6)-C(1)-S(1)	119.4(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(2)	89.58(4)
C(2)-C(1)-S(1)	119.5(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(4)	177.91(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.7(4)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(4)	90.46(4)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(4)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(5)	89.16(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.1(4)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	92.09(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.4(4)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	88.75(4)
O(1)-C(6)-C(5)	117.2(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(3)	91.92(4)
O(1)-C(6)-C(1)	123.2(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	90.03(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.6(4)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	90.17(4)
C(12)-C(7)-O(1)	123.2(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(3)	177.63(4)
C(12)-C(7)-C(8)	119.6(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(1)	89.65(3)
O(1)-C(7)-C(8)	117.1(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(1)	177.96(4)
C(9)-C(8)-C(7)	118.7(4)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(1)	90.38(3)
C(10)-C(9)-C(8)	121.6(4)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(1)	89.78(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.9(4)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(1)	88.11(4)
C(10)-C(11)-C(12)	118.6(4)	C(6)-O(1)-C(7)	119.3(3)
C(7)-C(12)-C(11)	121.4(3)	C(12)-S(1)-C(1)	99.32(18)
C(7)-C(12)-S(1)	119.7(3)	C(12)-S(1)-C(13)	100.42(18)
C(11)-C(12)-S(1)	118.8(3)	C(1)-S(1)-C(13)	101.57(18)

6.2.9 [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.101: Kristallographische Daten von [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>7</sub> TaOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.076(3) Å b = 10.471(4) Å    β = 98.28(2)° c = 16.929(6) Å
Zellvolumen	1942.82(11) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.200 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient $\mu$	6.726 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1216
Kristallgröße	0.12 · 0.08 · 0.03 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.06° ≤ θ ≤ 27.45°
Erfasster hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -21 ≤ l ≤ 20
Anzahl der gemessenen Reflexe	18523
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4421
R(int)	0.0495
Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3598
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.5092 / 0.8237
R [alle $F_o$ ]; R [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0.0444; 0.0286
wR (F <sup>2</sup> )	0.0616
Goodness-of-Fit (GooF)	1.008
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.826 / -1.502 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.102: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.7640(3)	0.2898(4)	0.1161(2)	18(1)
C(2)	4e	0.8122(4)	0.3217(4)	0.1944(2)	24(1)
C(3)	4e	0.7595(4)	0.4197(4)	0.2315(3)	28(1)
C(4)	4e	0.6603(4)	0.4847(4)	0.1912(3)	31(1)
C(5)	4e	0.6105(4)	0.4516(4)	0.1144(3)	26(1)
C(6)	4e	0.6618(3)	0.3522(4)	0.0775(2)	22(1)
C(7)	4e	0.6134(3)	0.1949(4)	-0.0241(2)	20(1)
C(8)	4e	0.5180(4)	0.1499(4)	-0.0799(2)	26(1)
C(9)	4e	0.5207(4)	0.0256(5)	-0.1070(2)	27(1)
C(10)	4e	0.6162(4)	-0.0558(4)	-0.0790(2)	25(1)
C(11)	4e	0.7131(4)	-0.0114(4)	-0.0249(2)	24(1)
C(12)	4e	0.7109(3)	0.1145(4)	0.0010(2)	19(1)
C(13)	4e	0.9079(3)	0.2725(4)	-0.0052(2)	22(1)
O(1)	4e	0.6072(2)	0.3191(3)	0.0009(2)	24(1)
S(1)	4e	0.8376(1)	0.1740(1)	0.0649(1)	19(1)
Ta(1)	4e	0.2208(1)	0.4095(1)	0.1795(1)	19(1)
Cl(1)	4e	0.1202(1)	0.2098(1)	0.1689(1)	26(1)
Cl(2)	4e	0.3228(1)	0.6057(1)	0.1870(1)	27(1)
Cl(3)	4e	0.1910(1)	0.4229(1)	0.3140(1)	32(1)
Cl(4)	4e	0.4062(1)	0.3057(1)	0.2196(1)	23(1)
Cl(5)	4e	0.2448(1)	0.3915(1)	0.0440(1)	28(1)
Cl(6)	4e	0.0336(1)	0.5144(1)	0.1433(1)	30(1)
Cl(7)	4e	0.9737(1)	0.1687(1)	-0.0688(1)	29(1)

Tabelle 6.103: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	22(2)	17(2)	18(2)	-1(2)	6(2)	-3(2)
C(2)	24(2)	27(3)	22(2)	1(2)	7(2)	-6(2)
C(3)	35(2)	27(3)	24(2)	-3(2)	7(2)	-9(2)

C(4)	39(3)	23(3)	34(3)	-7(2)	15(2)	-4(2)
C(5)	27(2)	21(2)	31(2)	4(2)	8(2)	1(2)
C(6)	23(2)	24(2)	20(2)	0(2)	7(2)	0(2)
C(7)	22(2)	21(2)	17(2)	3(2)	6(2)	1(2)
C(8)	22(2)	33(3)	19(2)	4(2)	-4(2)	2(2)
C(9)	26(2)	36(3)	16(2)	-2(2)	-1(2)	-4(2)
C(10)	31(2)	24(2)	19(2)	-3(2)	3(2)	-5(2)
C(11)	24(2)	29(3)	20(2)	0(2)	5(2)	1(2)
C(12)	17(2)	25(2)	14(2)	1(2)	1(2)	-2(2)
C(13)	22(2)	24(2)	20(2)	1(2)	7(2)	1(2)
O(1)	26(1)	23(2)	21(2)	-1(1)	-1(1)	4(1)
S(1)	18(1)	21(1)	17(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
Ta(1)	20(1)	19(1)	17(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
Cl(1)	23(1)	21(1)	32(1)	2(1)	-2(1)	-4(1)
Cl(2)	29(1)	21(1)	32(1)	-3(1)	8(1)	-6(1)
Cl(3)	38(1)	39(1)	22(1)	-5(1)	12(1)	-6(1)
Cl(4)	22(1)	25(1)	21(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
Cl(5)	37(1)	31(1)	16(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Cl(6)	24(1)	24(1)	42(1)	7(1)	6(1)	2(1)
Cl(7)	30(1)	34(1)	26(1)	0(1)	10(1)	6(1)

Tabelle 6.104: Bindungslängen in [PhA-CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.387(5)	C(9)-C(10)	1.388(6)
C(1)-C(2)	1.395(5)	C(10)-C(11)	1.387(5)
C(1)-S(1)	1.758(4)	C(11)-C(12)	1.391(6)
C(2)-C(3)	1.376(6)	C(12)-S(1)	1.758(4)
C(3)-C(4)	1.386(6)	C(13)-Cl(7)	1.759(4)
C(4)-C(5)	1.381(6)	C(13)-S(1)	1.829(4)
C(5)-C(6)	1.378(6)	Ta(1)-Cl(1)	2.3641(10)
C(6)-O(1)	1.393(5)	Ta(1)-Cl(2)	2.3392(10)

C(7)-O(1)	1.373(5)	Ta(1)-Cl(3)	2.3525(11)
C(7)-C(12)	1.387(5)	Ta(1)-Cl(4)	2.3365(9)
C(7)-C(8)	1.394(5)	Ta(1)-Cl(5)	2.3541(10)
C(8)-C(9)	1.382(6)	Ta(1)-Cl(6)	2.3481(10)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.105: Bindungswinkel in [PhA–CH<sub>2</sub>Cl][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	120.6(4)	Cl(7)-C(13)-S(1)	107.5(2)
C(6)-C(1)-S(1)	119.8(3)	C(7)-O(1)-C(6)	119.2(3)
C(2)-C(1)-S(1)	119.5(3)	C(12)-S(1)-C(1)	99.34(18)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(4)	C(12)-S(1)-C(13)	100.20(19)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(4)	C(1)-S(1)-C(13)	101.68(19)
C(5)-C(4)-C(3)	121.4(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	89.73(4)
C(6)-C(5)-C(4)	118.8(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(6)	178.22(4)
C(5)-C(6)-C(1)	120.3(4)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(6)	90.30(4)
C(5)-C(6)-O(1)	117.2(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	89.20(4)
C(1)-C(6)-O(1)	122.5(4)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(3)	91.69(4)
O(1)-C(7)-C(12)	123.5(3)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(3)	89.02(4)
O(1)-C(7)-C(8)	117.6(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	91.60(4)
C(12)-C(7)-C(8)	118.9(4)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(5)	90.09(4)
C(9)-C(8)-C(7)	119.6(4)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(5)	90.17(4)
C(8)-C(9)-C(10)	121.1(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(5)	178.05(4)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(1)	89.72(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.6(4)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(1)	178.44(4)
C(7)-C(12)-C(11)	121.8(3)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(1)	90.29(4)
C(7)-C(12)-S(1)	119.4(3)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(1)	89.76(4)
C(11)-C(12)-S(1)	118.8(3)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(1)	88.47(4)

6.2.10 [PhA–CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>]Tabelle 6.106: Kristallographische Daten von [PhA–CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>7</sub> NbOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.277(1) Å b = 10.612(2) Å    β = 98.96(1)° c = 17.611(3) Å
Zellvolumen	2081.80(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.765 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	14.113 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1592
Kristallgröße	0.36 · 0.25 · 0.24 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.19° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	33053
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4762
R(int)	0.0603
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4336
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.0813 / 0.1355
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0325; 0.0283
wR (F <sup>2</sup> )	0.0703
Goodness-of-Fit (GooF)	1.040
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.926 / -0.980 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.107: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2562(3)	0.2849(3)	0.1115(2)	18(1)
C(2)	4e	0.3045(4)	0.3148(4)	0.1865(2)	23(1)
C(3)	4e	0.2528(4)	0.4116(4)	0.2232(3)	27(1)
C(4)	4e	0.1559(4)	0.4775(4)	0.1834(3)	29(1)
C(5)	4e	0.1063(4)	0.4459(4)	0.1098(2)	26(1)
C(6)	4e	0.1550(3)	0.3473(4)	0.0729(2)	19(1)
C(7)	4e	0.1058(3)	0.1940(4)	-0.0251(2)	19(1)
C(8)	4e	0.0109(4)	0.1513(4)	-0.0780(2)	24(1)
C(9)	4e	0.0132(4)	0.0283(4)	-0.1050(2)	26(1)
C(10)	4e	0.1080(4)	-0.0525(4)	-0.0784(2)	26(1)
C(11)	4e	0.2027(4)	-0.0095(4)	-0.0268(2)	22(1)
C(12)	4e	0.2019(3)	0.1142(3)	-0.0008(2)	16(1)
C(13)	4e	0.3967(3)	0.2695(3)	-0.0045(2)	18(1)
Br(1)	4e	0.6134(1)	0.1927(1)	0.1653(1)	22(1)
Br(2)	4e	0.8242(1)	0.6123(1)	0.1832(1)	21(1)
Br(3)	4e	0.5205(1)	0.5151(1)	0.1378(1)	25(1)
Br(4)	4e	0.6825(1)	0.4217(1)	0.3138(1)	28(1)
Br(5)	4e	0.9109(1)	0.2986(1)	0.2221(1)	20(1)
Br(6)	4e	0.7429(1)	0.3835(1)	0.0370(1)	23(1)
Br(7)	4e	0.4660(1)	0.1584(1)	-0.0721(1)	23(1)
Nb(1)	4e	0.7166(1)	0.4054(1)	0.1757(1)	16(1)
O(1)	4e	0.1002(2)	0.3167(3)	0.0003(2)	23(1)
S(1)	4e	0.3272(1)	0.1719(1)	0.0609(1)	16(1)

Tabelle 6.108: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	19(2)	17(2)	20(2)	-2(1)	8(1)	-3(1)
C(2)	23(2)	23(2)	23(2)	-2(2)	6(2)	-4(2)
C(3)	31(2)	27(2)	25(2)	-7(2)	9(2)	-12(2)



C(4)	35(2)	19(2)	36(2)	-7(2)	17(2)	-2(2)
C(5)	29(2)	22(2)	28(2)	1(2)	12(2)	5(2)
C(6)	18(2)	18(2)	21(2)	2(1)	7(1)	-1(1)
C(7)	20(2)	21(2)	17(2)	2(1)	5(1)	1(1)
C(8)	18(2)	33(2)	21(2)	3(2)	0(2)	-1(2)
C(9)	23(2)	35(2)	18(2)	2(2)	-2(2)	-8(2)
C(10)	30(2)	26(2)	20(2)	-4(2)	3(2)	-4(2)
C(11)	24(2)	20(2)	21(2)	1(2)	4(2)	0(2)
C(12)	14(2)	20(2)	14(2)	-1(1)	1(1)	-2(1)
C(13)	15(2)	19(2)	20(2)	1(1)	6(1)	1(1)
Br(1)	19(1)	15(1)	30(1)	3(1)	-2(1)	-3(1)
Br(2)	21(1)	17(1)	26(1)	-2(1)	5(1)	-6(1)
Br(3)	17(1)	18(1)	39(1)	5(1)	4(1)	1(1)
Br(4)	30(1)	36(1)	21(1)	-4(1)	12(1)	-7(1)
Br(5)	18(1)	21(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	0(1)
Br(6)	29(1)	24(1)	15(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Br(7)	24(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	4(1)
Nb(1)	16(1)	15(1)	16(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
O(1)	24(1)	20(1)	23(2)	1(1)	1(1)	6(1)
S(1)	15(1)	16(1)	16(1)	1(1)	2(1)	-1(1)

Tabelle 6.109: Bindungslängen in [PhA-CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.386(6)	C(9)-C(10)	1.394(6)
C(1)-C(6)	1.400(5)	C(10)-C(11)	1.369(6)
C(1)-S(1)	1.759(4)	C(11)-C(12)	1.390(5)
C(2)-C(3)	1.389(6)	C(12)-S(1)	1.753(4)
C(3)-C(4)	1.392(7)	C(13)-S(1)	1.816(4)
C(4)-C(5)	1.372(6)	C(13)-Br(7)	1.925(4)
C(5)-C(6)	1.389(5)	Br(1)-Nb(1)	2.5331(5)
C(6)-O(1)	1.370(5)	Br(2)-Nb(1)	2.5018(5)

C(7)-C(8)	1.381(5)	Br(3)-Nb(1)	2.4960(5)
C(7)-O(1)	1.381(5)	Br(4)-Nb(1)	2.5273(5)
C(7)-C(12)	1.389(5)	Br(5)-Nb(1)	2.4891(5)
C(8)-C(9)	1.391(6)	Br(6)-Nb(1)	2.5156(5)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.110: Bindungswinkel in [PhA–CH<sub>2</sub>Br][NbBr<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.6(4)	S(1)-C(13)-Br(7)	107.43(18)
C(2)-C(1)-S(1)	119.8(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(3)	176.38(2)
C(6)-C(1)-S(1)	118.5(3)	Br(5)-Nb(1)-Br(2)	89.264(16)
C(1)-C(2)-C(3)	118.8(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(2)	90.408(16)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(4)	Br(5)-Nb(1)-Br(6)	92.618(16)
C(5)-C(4)-C(3)	121.7(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(6)	90.989(17)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(6)	90.178(16)
O(1)-C(6)-C(5)	117.5(4)	Br(5)-Nb(1)-Br(4)	88.457(17)
O(1)-C(6)-C(1)	123.8(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(4)	87.949(18)
C(5)-C(6)-C(1)	118.8(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(4)	91.978(17)
C(8)-C(7)-O(1)	117.2(3)	Br(6)-Nb(1)-Br(4)	177.603(19)
C(8)-C(7)-C(12)	119.5(4)	Br(5)-Nb(1)-Br(1)	89.366(16)
O(1)-C(7)-C(12)	123.2(3)	Br(3)-Nb(1)-Br(1)	91.061(16)
C(7)-C(8)-C(9)	119.0(4)	Br(2)-Nb(1)-Br(1)	177.890(19)
C(8)-C(9)-C(10)	121.1(4)	Br(6)-Nb(1)-Br(1)	88.282(16)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(4)	Br(4)-Nb(1)-Br(1)	89.589(17)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(4)	C(6)-O(1)-C(7)	119.3(3)
C(7)-C(12)-C(11)	121.3(4)	C(12)-S(1)-C(1)	99.53(18)
C(7)-C(12)-S(1)	119.5(3)	C(12)-S(1)-C(13)	101.08(18)
C(11)-C(12)-S(1)	119.2(3)	C(1)-S(1)-C(13)	102.01(17)

6.2.11 [PhA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>]Tabelle 6.111: Kristallographische Daten von [PhA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>7</sub> TaOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.312(3) Å b = 10.670(1) Å    β = 98.70(1)° c = 17.552(4) Å
Zellvolumen	2094.13(8) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 3.028 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	18.704 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1720
Kristallgröße	0.48 · 0.32 · 0.28 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.00° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 12 -19 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	14602
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4794
R(int)	0.0658
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4111
Zahl der verfeinerten Parameter	208
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.0400 / 0.0789
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0546; 0.0466
wR (F <sup>2</sup> )	0.1274
Goodness-of-Fit (GooF)	1.044
Restelektronendichte (max./min. ρ)	3.195 / -4.892 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.112: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2022(7)	0.3839(7)	-0.0006(4)	28(2)
C(2)	4e	0.2033(7)	0.5070(7)	-0.0262(4)	30(2)
C(3)	4e	0.1087(8)	0.5493(8)	-0.0781(5)	36(2)
C(4)	4e	0.0156(8)	0.4705(9)	-0.1044(5)	39(2)
C(5)	4e	0.0119(8)	0.3469(9)	-0.0774(5)	38(2)
C(6)	4e	0.1072(7)	0.3048(8)	-0.0246(4)	32(2)
C(7)	4e	0.1549(7)	0.1514(7)	0.0737(4)	31(2)
C(8)	4e	0.1046(8)	0.0521(8)	0.1090(5)	38(2)
C(9)	4e	0.1566(8)	0.0210(8)	0.1841(5)	39(2)
C(10)	4e	0.2531(8)	0.0865(8)	0.2237(5)	39(2)
C(11)	4e	0.3028(7)	0.1819(7)	0.1868(4)	31(2)
C(12)	4e	0.2558(7)	0.2133(7)	0.1118(4)	30(2)
C(13)	4e	0.3966(7)	0.2293(7)	-0.0047(4)	27(1)
Br(1)	4e	0.8239(1)	-0.1100(1)	0.1838(1)	32(1)
Br(2)	4e	0.6134(1)	0.3057(1)	0.1662(1)	33(1)
Br(3)	4e	0.5223(1)	-0.0141(1)	0.1375(1)	35(1)
Br(4)	4e	0.6842(1)	0.0789(1)	0.3143(1)	39(1)
Br(5)	4e	0.9107(1)	0.2024(1)	0.2211(1)	30(1)
Br(6)	4e	0.7441(1)	0.1172(1)	0.0372(1)	34(1)
Br(7)	4e	0.4661(1)	0.3410(1)	-0.0718(1)	34(1)
Ta(1)	4e	0.7173(1)	0.0956(1)	0.1759(1)	26(1)
O(1)	4e	0.1012(5)	0.1829(5)	-0.0002(3)	32(1)
S(1)	4e	0.3267(2)	0.3268(2)	0.0615(1)	26(1)

Tabelle 6.113: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	28(4)	35(4)	21(3)	-2(3)	2(3)	0(3)
C(2)	29(4)	35(4)	25(3)	-2(3)	3(3)	-2(3)
C(3)	43(5)	30(4)	33(4)	2(3)	3(3)	2(3)
C(4)	35(4)	56(5)	26(4)	-2(3)	6(3)	11(4)
C(5)	32(4)	49(5)	30(4)	-5(3)	-3(3)	-4(4)
C(6)	32(4)	34(4)	29(4)	0(3)	6(3)	5(3)
C(7)	33(4)	30(4)	29(4)	2(3)	4(3)	5(3)
C(8)	44(5)	36(4)	36(4)	-2(3)	19(4)	0(4)
C(9)	47(5)	32(4)	40(4)	8(3)	16(4)	4(3)
C(10)	42(5)	36(4)	39(5)	10(3)	11(4)	13(3)
C(11)	33(4)	32(4)	27(4)	-1(3)	5(3)	5(3)
C(12)	32(4)	31(4)	27(3)	0(3)	9(3)	1(3)
C(13)	30(4)	25(3)	27(3)	-2(3)	4(3)	-1(3)
Br(1)	32(1)	30(1)	34(1)	2(1)	6(1)	5(1)
Br(2)	29(1)	28(1)	39(1)	-2(1)	-1(1)	4(1)
Br(3)	27(1)	31(1)	46(1)	-5(1)	5(1)	-1(1)
Br(4)	40(1)	49(1)	28(1)	4(1)	12(1)	6(1)
Br(5)	28(1)	33(1)	28(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Br(6)	40(1)	38(1)	23(1)	0(1)	4(1)	0(1)
Br(7)	36(1)	37(1)	31(1)	1(1)	10(1)	-5(1)
Ta(1)	26(1)	28(1)	24(1)	0(1)	3(1)	2(1)
O(1)	32(3)	35(3)	27(3)	-2(2)	1(2)	-2(2)
S(1)	25(1)	29(1)	24(1)	0(1)	3(1)	1(1)

Tabelle 6.114: Bindungslängen in  $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ .

Atome	Abstand / $\text{\AA}$	Atome	Abstand / $\text{\AA}$
C(1)-C(6)	1.381(11)	C(9)-C(10)	1.391(14)
C(1)-C(2)	1.389(11)	C(10)-C(11)	1.371(12)
C(1)-S(1)	1.755(8)	C(11)-C(12)	1.385(11)
C(2)-C(3)	1.372(11)	C(12)-S(1)	1.761(8)

C(3)-C(4)	1.372(13)	C(13)-S(1)	1.827(7)
C(4)-C(5)	1.403(13)	C(13)-Br(7)	1.925(7)
C(5)-C(6)	1.386(11)	Br(1)-Ta(1)	2.4973(8)
C(6)-O(1)	1.374(9)	Br(2)-Ta(1)	2.5248(8)
C(7)-O(1)	1.388(9)	Br(3)-Ta(1)	2.4973(8)
C(7)-C(8)	1.392(11)	Br(4)-Ta(1)	2.5195(8)
C(7)-C(12)	1.398(11)	Br(5)-Ta(1)	2.4886(8)
C(8)-C(9)	1.399(13)	Br(6)-Ta(1)	2.5094(8)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.115: Bindungswinkel in [PhA–CH<sub>2</sub>Br][TaBr<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	121.6(7)	S(1)-C(13)-Br(7)	107.0(4)
C(6)-C(1)-S(1)	119.5(6)	Br(5)-Ta(1)-Br(3)	177.09(3)
C(2)-C(1)-S(1)	118.9(6)	Br(5)-Ta(1)-Br(1)	89.45(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(7)	Br(3)-Ta(1)-Br(1)	90.16(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.2(8)	Br(5)-Ta(1)-Br(6)	92.15(3)
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(8)	Br(3)-Ta(1)-Br(6)	90.74(3)
C(6)-C(5)-C(4)	118.1(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(6)	90.38(3)
O(1)-C(6)-C(1)	123.8(7)	Br(5)-Ta(1)-Br(4)	88.66(3)
O(1)-C(6)-C(5)	116.5(7)	Br(3)-Ta(1)-Br(4)	88.46(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119.7(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(4)	91.44(3)
O(1)-C(7)-C(8)	116.8(7)	Br(6)-Ta(1)-Br(4)	178.02(3)
O(1)-C(7)-C(12)	122.8(7)	Br(5)-Ta(1)-Br(2)	89.58(3)
C(8)-C(7)-C(12)	120.4(7)	Br(3)-Ta(1)-Br(2)	90.86(3)
C(7)-C(8)-C(9)	117.3(8)	Br(1)-Ta(1)-Br(2)	178.60(3)
C(10)-C(9)-C(8)	122.5(8)	Br(6)-Ta(1)-Br(2)	88.65(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.0(8)	Br(4)-Ta(1)-Br(2)	89.55(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(8)	C(6)-O(1)-C(7)	119.0(6)
C(11)-C(12)-C(7)	120.6(7)	C(1)-S(1)-C(12)	99.6(4)
C(11)-C(12)-S(1)	120.3(6)	C(1)-S(1)-C(13)	100.8(3)
C(7)-C(12)-S(1)	119.1(6)	C(12)-S(1)-C(13)	101.6(3)

6.2.12 [TA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.116: Kristallographische Daten von [TA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.277(1) Å b = 13.652(3) Å    β = 112.29(1)° c = 9.849(2) Å
Zellvolumen	1029.67(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 1.821 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.821 mm <sup>-1</sup>
F(000)	592
Kristallgröße	0.23 · 0.13 · 0.06 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.98° ≤ θ ≤ 27.47°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	17169
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2455
R(int)	0.0497
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2146
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.6795 / 0.8986
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0346; 0.0279
wR (F <sup>2</sup> )	0.0674
Goodness-of-Fit (GooF)	1.097
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.677 / -0.668 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.117: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	-0.5832(3)	0.1483(2)	-0.2655(2)	20(1)
C(2)	4f	-0.4932(3)	0.0654(2)	-0.1907(3)	25(1)
C(3)	4f	-0.5872(3)	-0.0188(2)	-0.1933(3)	29(1)
C(4)	4f	-0.7676(3)	-0.0196(2)	-0.2677(3)	29(1)
C(5)	4f	-0.8553(3)	0.0633(2)	-0.3374(3)	25(1)
C(6)	4f	-0.7648(3)	0.1493(2)	-0.3373(2)	20(1)
C(7)	2e	-0.4735(4)	0.2500	-0.4613(4)	25(1)
Cl(1)	2e	-0.3404(1)	0.7500	-0.0488(1)	29(1)
Cl(2)	2e	0.2003(1)	0.7500	-0.1059(1)	22(1)
Cl(3)	4f	-0.1768(1)	0.6280(1)	-0.2627(1)	25(1)
Cl(4)	4f	0.0302(1)	0.6274(1)	0.0974(1)	30(1)
Cl(5)	4f	-0.3719(1)	0.1431(1)	-0.4878(1)	37(1)
Nb(1)	2e	-0.0729(1)	0.7500	-0.0795(1)	16(1)
S(1)	2e	-0.4538(1)	0.2500	-0.2675(1)	19(1)
S(2)	2e	-0.8877(1)	0.2500	-0.4313(1)	24(1)

Tabelle 6.118: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	24(1)	17(1)	21(1)	-2(1)	10(1)	-2(1)
C(2)	26(1)	23(1)	26(1)	1(1)	10(1)	4(1)
C(3)	39(1)	19(1)	34(1)	3(1)	17(1)	5(1)
C(4)	37(1)	21(1)	38(1)	-2(1)	23(1)	-4(1)
C(5)	24(1)	23(1)	30(1)	-5(1)	14(1)	-4(1)
C(6)	23(1)	19(1)	21(1)	-3(1)	11(1)	0(1)
C(7)	17(2)	37(2)	21(2)	0	7(1)	0
Cl(1)	19(1)	27(1)	45(1)	0	18(1)	0



Cl(2)	16(1)	24(1)	29(1)	0	11(1)	0
Cl(3)	25(1)	19(1)	26(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
Cl(4)	27(1)	34(1)	29(1)	13(1)	10(1)	4(1)
Cl(5)	28(1)	51(1)	34(1)	-11(1)	14(1)	9(1)
Nb(1)	13(1)	17(1)	18(1)	0	6(1)	0
S(1)	16(1)	20(1)	20(1)	0	5(1)	0
S(2)	19(1)	23(1)	28(1)	0	4(1)	0

Tabelle 6.119: Bindungslängen in [TA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.397(3)	C(7)-S(1)	1.853(3)
C(1)-C(2)	1.401(3)	Cl(1)-Nb(1)	2.3459(8)
C(1)-S(1)	1.759(2)	Cl(2)-Nb(1)	2.3723(8)
C(2)-C(3)	1.383(3)	Cl(3)-Nb(1)	2.3650(6)
C(3)-C(4)	1.392(3)	Cl(4)-Nb(1)	2.3315(6)
C(4)-C(5)	1.378(3)	Nb(1)-Cl(4)#2	2.3315(6)
C(5)-C(6)	1.393(3)	Nb(1)-Cl(3)#2	2.3649(6)
C(6)-S(2)	1.752(2)	S(1)-C(1)#1	1.759(2)
C(7)-Cl(5)	1.7533(19)	S(2)-C(6)#1	1.752(2)
C(7)-Cl(5)#1	1.7533(19)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator:       #1 x, -y+1/2, z  
                                   #2 x, -y+3/2, z

Tabelle 6.120: Bindungswinkel in [TA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	122.0(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)#2	89.34(2)
C(6)-C(1)-S(1)	121.93(17)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)#2	178.77(2)
C(2)-C(1)-S(1)	116.08(17)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)#2	90.61(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)	178.77(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.0(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	89.34(2)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	90.61(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(2)	Cl(3)#2-Nb(1)-Cl(3)	89.56(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.8(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(2)	89.31(2)
C(5)-C(6)-S(2)	117.19(17)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	89.31(2)
C(1)-C(6)-S(2)	124.96(17)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	178.96(3)
Cl(5)-C(7)-Cl(5)#1	112.76(18)	Cl(3)#2-Nb(1)-Cl(2)	90.13(2)
Cl(5)-C(7)-S(1)	107.08(12)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	90.13(2)
Cl(5)#1-C(7)-S(1)	107.08(12)	C(1)-S(1)-C(1)#1	104.35(14)
Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(4)	91.75(3)	C(1)-S(1)-C(7)	101.28(10)
Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(1)	89.96(2)	C(1)#1-S(1)-C(7)	101.28(10)
Cl(4)-Nb(1)-Cl(1)	89.96(2)	C(6)#1-S(2)-C(6)	103.42(15)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

#2 x, -y+3/2, z

6.2.13 [TA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.121: Kristallographische Daten von [TA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.280(6) Å b = 13.702(1) Å    β = 112.21(4)° c = 9.867(6) Å
Zellvolumen	1036.37(13) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.224 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	6.531 mm <sup>-1</sup>
F(000)	656
Kristallgröße	0.09 · 0.08 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.66° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -16 ≤ k ≤ 17 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	8947
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2454
R(int)	0.0757
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	1745
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.5910 / 0.8805
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0690; 0.0401
wR (F <sup>2</sup> )	0.0802
Goodness-of-Fit (GooF)	0.996
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.718 / -2.894 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.122: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	0.0821(8)	0.1484(5)	0.7643(6)	22(1)
C(2)	4f	-0.0069(8)	0.0662(5)	0.6916(6)	30(2)
C(3)	4f	0.0872(9)	-0.0176(5)	0.6939(7)	37(2)
C(4)	4f	0.2667(9)	-0.0189(5)	0.7665(7)	35(2)
C(5)	4f	0.3541(8)	0.0637(5)	0.8366(7)	31(2)
C(6)	4f	0.2652(8)	0.1493(5)	0.8382(6)	23(1)
C(7)	2e	-0.0295(11)	0.2500	0.9607(9)	32(2)
Cl(1)	2e	0.1580(3)	0.2500	0.4485(3)	35(1)
Cl(2)	2e	0.6977(3)	0.2500	0.3914(2)	27(1)
Cl(3)	4f	0.3222(2)	0.1286(1)	0.2363(2)	29(1)
Cl(4)	4f	0.5281(2)	0.1283(1)	0.5956(2)	35(1)
Cl(5)	4f	-0.1293(2)	0.3568(2)	0.9862(2)	46(1)
Ta(1)	2e	0.4255(1)	0.2500	0.4184(1)	22(1)
S(1)	2e	-0.0469(3)	0.2500	0.7670(2)	26(1)
S(2)	2e	0.3869(3)	0.2500	0.9297(2)	32(1)

Tabelle 6.123: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	23(3)	24(4)	18(3)	3(3)	5(3)	3(3)
C(2)	25(4)	36(5)	26(3)	2(3)	8(3)	-6(3)
C(3)	47(4)	29(5)	34(4)	-6(3)	15(4)	-6(4)
C(4)	40(4)	35(5)	35(4)	4(4)	19(3)	3(4)
C(5)	26(4)	36(5)	35(4)	8(3)	17(3)	5(3)
C(6)	24(3)	30(4)	16(3)	0(3)	7(3)	-5(3)
C(7)	22(5)	48(7)	29(5)	0	12(4)	0
Cl(1)	22(1)	36(2)	51(1)	0	19(1)	0

Cl(2)	18(1)	34(2)	30(1)	0	11(1)	0
Cl(3)	25(1)	26(1)	29(1)	-4(1)	4(1)	-3(1)
Cl(4)	29(1)	45(1)	29(1)	14(1)	7(1)	3(1)
Cl(5)	29(1)	72(2)	36(1)	-13(1)	11(1)	11(1)
Ta(1)	15(1)	29(1)	21(1)	0	4(1)	0
S(1)	19(1)	33(2)	21(1)	0	3(1)	0
S(2)	21(1)	37(2)	31(1)	0	2(1)	0

Tabelle 6.124: Bindungslängen in [TA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.387(8)	C(7)-S(1)	1.862(8)
C(1)-C(6)	1.412(8)	Cl(1)-Ta(1)	2.343(2)
C(1)-S(1)	1.761(6)	Cl(2)-Ta(1)	2.3675(19)
C(2)-C(3)	1.383(9)	Cl(3)-Ta(1)	2.3594(15)
C(3)-C(4)	1.385(9)	Cl(4)-Ta(1)	2.3315(16)
C(4)-C(5)	1.379(9)	Ta(1)-Cl(4)#1	2.3315(16)
C(5)-C(6)	1.388(8)	Ta(1)-Cl(3)#1	2.3593(15)
C(6)-S(2)	1.746(6)	S(1)-C(1)#1	1.761(6)
C(7)-Cl(5)#1	1.745(5)	S(2)-C(6)#1	1.746(6)
C(7)-Cl(5)	1.745(5)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 x, -y+1/2, z

Tabelle 6.125: Bindungswinkel in [TA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.0(6)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)#1	89.49(6)
C(2)-C(1)-S(1)	116.3(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)#1	179.07(6)
C(6)-C(1)-S(1)	121.6(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)#1	90.48(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(6)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)	179.07(6)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(7)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	89.49(6)
C(5)-C(4)-C(3)	120.4(6)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	90.48(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.3(6)	Cl(3)#1-Ta(1)-Cl(3)	89.67(8)
C(5)-C(6)-C(1)	117.2(6)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(2)	89.55(5)
C(5)-C(6)-S(2)	118.0(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	89.55(5)
C(1)-C(6)-S(2)	124.8(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	179.26(8)
Cl(5)#1-C(7)-Cl(5)	114.0(5)	Cl(3)#1-Ta(1)-Cl(2)	90.04(5)
Cl(5)#1-C(7)-S(1)	106.9(3)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	90.04(5)
Cl(5)-C(7)-S(1)	106.9(3)	C(1)-S(1)-C(1)#1	104.5(4)
Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(4)	91.34(9)	C(1)-S(1)-C(7)	101.7(2)
Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(1)	89.93(6)	C(1)#1-S(1)-C(7)	101.7(2)
Cl(4)-Ta(1)-Cl(1)	89.93(6)	C(6)#1-S(2)-C(6)	104.5(4)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

6.2.14 [SeA–CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.126: Kristallographische Daten von [SeA–CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> NbSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.314(2) Å b = 13.713(3) Å    β = 112.70(1)° c = 10.054(2) Å
Zellvolumen	1057.45(4) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.197 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	5.018 mm <sup>-1</sup>
F(000)	664
Kristallgröße	0.22 · 0.10 · 0.08 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.20° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	24205
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2516
R(int)	0.0599
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2209
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.4049 / 0.6896
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0296; 0.0239
wR (F <sup>2</sup> )	0.0631
Goodness-of-Fit (GooF)	1.086
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.585 / -0.907 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.127: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	-0.5874(3)	0.1415(2)	-0.2666(3)	19(1)
C(2)	4f	-0.4994(4)	0.0598(2)	-0.1903(3)	24(1)
C(3)	4f	-0.5942(4)	-0.0233(2)	-0.1910(3)	28(1)
C(4)	4f	-0.7744(4)	-0.0236(2)	-0.2651(3)	28(1)
C(5)	4f	-0.8606(4)	0.0590(2)	-0.3367(3)	24(1)
C(6)	4f	-0.7678(3)	0.1431(2)	-0.3391(3)	19(1)
C(7)	2e	-0.4736(5)	0.2500	-0.4710(4)	25(1)
Cl(1)	2e	-0.3360(1)	0.7500	-0.0355(1)	28(1)
Cl(2)	2e	0.1986(1)	0.7500	-0.0993(1)	20(1)
Cl(3)	4f	-0.1790(1)	0.6287(1)	-0.2497(1)	24(1)
Cl(4)	4f	0.0359(1)	0.6279(1)	0.1037(1)	27(1)
Cl(5)	4f	-0.3765(1)	0.1434(1)	-0.4998(1)	40(1)
Nb(1)	2e	-0.0733(1)	0.7500	-0.0707(1)	14(1)
Se(1)	2e	-0.8988(1)	0.2500	-0.4471(1)	23(1)
Se(2)	2e	-0.4423(1)	0.2500	-0.2636(1)	18(1)

Tabelle 6.128: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	23(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
C(2)	24(1)	23(1)	24(1)	0(1)	10(1)	4(1)
C(3)	36(2)	19(1)	33(2)	3(1)	17(1)	5(1)
C(4)	34(2)	21(1)	36(2)	-4(1)	21(1)	-4(1)
C(5)	23(1)	24(1)	28(1)	-6(1)	13(1)	-3(1)
C(6)	20(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	10(1)	0(1)
C(7)	15(2)	41(2)	18(2)	0	5(2)	0
Cl(1)	18(1)	29(1)	41(1)	0	16(1)	0



Cl(2)	16(1)	22(1)	26(1)	0	10(1)	0
Cl(3)	23(1)	18(1)	25(1)	-3(1)	4(1)	-2(1)
Cl(4)	23(1)	31(1)	27(1)	12(1)	8(1)	2(1)
Cl(5)	26(1)	58(1)	35(1)	-17(1)	11(1)	7(1)
Nb(1)	11(1)	15(1)	16(1)	0	4(1)	0
Se(1)	17(1)	22(1)	25(1)	0	2(1)	0
Se(2)	14(1)	19(1)	18(1)	0	4(1)	0

Tabelle 6.129: Bindungslängen in [SeA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.392(4)	C(7)-Se(2)	1.999(4)
C(1)-C(2)	1.395(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.3427(9)
C(1)-Se(2)	1.909(3)	Cl(2)-Nb(1)	2.3865(9)
C(2)-C(3)	1.384(4)	Cl(3)-Nb(1)	2.3574(6)
C(3)-C(4)	1.392(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3396(7)
C(4)-C(5)	1.384(4)	Nb(1)-Cl(4)#2	2.3396(7)
C(5)-C(6)	1.393(4)	Nb(1)-Cl(3)#2	2.3574(6)
C(6)-Se(1)	1.898(3)	Se(1)-C(6)#1	1.897(3)
C(7)-Cl(5)	1.747(2)	Se(2)-C(1)#1	1.909(3)
C(7)-Cl(5)#1	1.747(2)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator:           #1 x, -y+1/2, z  
                                       #2 x, -y+3/2, z

Tabelle 6.130: Bindungswinkel in [SeA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	122.1(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)	178.48(3)
C(6)-C(1)-Se(2)	122.9(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	89.41(2)
C(2)-C(1)-Se(2)	115.02(19)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	91.19(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(3)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)#2	89.41(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)#2	178.48(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.7(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)#2	91.19(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(3)#2	89.77(3)
C(1)-C(6)-C(5)	118.0(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(2)	88.76(2)
C(1)-C(6)-Se(1)	125.2(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	88.76(2)
C(5)-C(6)-Se(1)	116.78(19)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	178.38(4)
Cl(5)-C(7)-Cl(5)#1	113.6(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	89.96(2)
Cl(5)-C(7)-Se(2)	106.85(14)	Cl(3)#2-Nb(1)-Cl(2)	89.96(2)
Cl(5)#1-C(7)-Se(2)	106.85(14)	C(6)#1-Se(1)-C(6)	101.14(15)
Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(4)	91.39(4)	C(1)-Se(2)-C(1)#1	102.44(15)
Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(1)	90.11(3)	C(1)-Se(2)-C(7)	98.99(10)
Cl(4)-Nb(1)-Cl(1)	90.11(3)	C(1)#1-Se(2)-C(7)	98.99(10)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

#2 x, -y+3/2, z

6.2.15 [SeA–CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.131: Kristallographische Daten von [SeA–CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.313(2) Å b = 13.751(4) Å    β = 112.58(1)° c = 10.075(2) Å
Zellvolumen	1063.36(5) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.460 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	9.592 mm <sup>-1</sup>
F(000)	728
Kristallgröße	0.60 · 0.60 · 0.03 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.65° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -13 ≤ l ≤ 13
Anzahl der gemessenen Reflexe	20521
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2529
R(int)	0.0777
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2323
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.0689 / 0.7955
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0355; 0.0328
wR (F <sup>2</sup> )	0.0999
Goodness-of-Fit (GooF)	1.063
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.453 / -2.487 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.132: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	0.0862(6)	0.1411(4)	0.2653(5)	24(1)
C(2)	4f	-0.0011(6)	0.0606(4)	0.1903(5)	28(1)
C(3)	4f	0.0935(7)	-0.0228(4)	0.1907(6)	33(1)
C(4)	4f	0.2746(7)	-0.0225(4)	0.2649(6)	33(1)
C(5)	4f	0.3598(6)	0.0593(4)	0.3366(5)	28(1)
C(6)	4f	0.2672(6)	0.1432(4)	0.3379(5)	24(1)
C(7)	2e	-0.0268(9)	0.2500	0.4705(7)	28(1)
Cl(1)	2e	0.1628(2)	0.2500	0.9629(2)	32(1)
Cl(2)	2e	0.6961(2)	0.2500	0.8989(2)	24(1)
Cl(3)	4f	0.3202(2)	0.1292(1)	0.7505(1)	28(1)
Cl(4)	4f	0.5346(2)	0.1285(1)	1.1025(1)	32(1)
Cl(5)	4f	-0.1242(2)	0.3562(1)	0.4988(2)	45(1)
Ta(1)	2e	0.4256(1)	0.2500	0.9282(1)	18(1)
Se(1)	2e	-0.0576(1)	0.2500	0.2635(1)	21(1)
Se(2)	2e	0.3983(1)	0.2500	0.4462(1)	28(1)

Tabelle 6.133: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	27(2)	28(2)	19(2)	4(2)	11(2)	3(2)
C(2)	26(2)	29(3)	26(2)	2(2)	8(2)	-2(2)
C(3)	38(3)	28(3)	36(3)	-3(2)	17(2)	-4(2)
C(4)	39(3)	25(3)	39(3)	4(2)	20(2)	5(2)
C(5)	26(2)	32(3)	30(2)	8(2)	15(2)	4(2)
C(6)	24(2)	29(2)	19(2)	4(2)	10(2)	-1(2)
C(7)	22(3)	41(4)	20(3)	0	8(3)	0
Cl(1)	21(1)	39(1)	42(1)	0	17(1)	0

Cl(2)	17(1)	31(1)	26(1)	0	10(1)	0
Cl(3)	24(1)	28(1)	25(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
Cl(4)	25(1)	42(1)	27(1)	13(1)	7(1)	2(1)
Cl(5)	28(1)	70(1)	35(1)	-18(1)	11(1)	7(1)
Ta(1)	13(1)	25(1)	16(1)	0	4(1)	0
Se(1)	15(1)	28(1)	17(1)	0	2(1)	0
Se(2)	18(1)	33(1)	26(1)	0	2(1)	0

Tabelle 6.134: Bindungslängen in [SeA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.387(8)	C(7)-S(1)	1.862(8)
C(1)-C(6)	1.412(8)	Cl(1)-Ta(1)	2.343(2)
C(1)-S(1)	1.761(6)	Cl(2)-Ta(1)	2.3675(19)
C(2)-C(3)	1.383(9)	Cl(3)-Ta(1)	2.3594(15)
C(3)-C(4)	1.385(9)	Cl(4)-Ta(1)	2.3315(16)
C(4)-C(5)	1.379(9)	Ta(1)-Cl(4)#1	2.3315(16)
C(5)-C(6)	1.388(8)	Ta(1)-Cl(3)#1	2.3593(15)
C(6)-S(2)	1.746(6)	S(1)-C(1)#1	1.761(6)
C(7)-Cl(5)#1	1.745(5)	S(2)-C(6)#1	1.746(6)
C(7)-Cl(5)	1.745(5)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 x, -y+1/2, z

Tabelle 6.135: Bindungswinkel in [SeA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.5(5)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)	178.67(4)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.3(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	89.47(5)
C(6)-C(1)-Se(1)	122.2(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	91.02(4)
C(1)-C(2)-C(3)	118.9(4)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)#1	89.47(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119.3(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)#1	178.67(4)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)#1	91.02(4)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(3)#1	89.91(6)
C(5)-C(6)-C(1)	117.9(5)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(2)	88.89(4)
C(5)-C(6)-Se(2)	116.7(3)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	88.89(4)
C(1)-C(6)-Se(2)	125.4(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	178.65(5)
Cl(5)#1-C(7)-Cl(5)	113.5(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	89.94(4)
Cl(5)#1-C(7)-Se(1)	106.8(3)	Cl(3)#1-Ta(1)-Cl(2)	89.94(4)
Cl(5)-C(7)-Se(1)	106.8(3)	C(1)-Se(1)-C(1)#1	103.1(3)
l(4)#1-Ta(1)-Cl(4)	91.13(7)	C(1)-Se(1)-C(7)	99.26(18)
Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(1)	90.16(4)	C(1)#1-Se(1)-C(7)	99.26(18)
Cl(4)-Ta(1)-Cl(1)	90.16(4)	C(6)#1-Se(2)-C(6)	101.0(3)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

6.2.16 [PhA–CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.136: Kristallographische Daten von [PhA–CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> NbOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.420(1) Å b = 13.541(2) Å    β = 112.74(1)° c = 9.563(1) Å
Zellvolumen	1005.54(2) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 1.948 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.765 mm <sup>-1</sup>
F(000)	576
Kristallgröße	0.13 · 0.08 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.02° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-10 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 17 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	17745
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2394
R(int)	0.0370
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2123
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.8030 / 0.9328
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0307; 0.0251
wR (F <sup>2</sup> )	0.0564
Goodness-of-Fit (GooF)	1.079
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.430 / -0.692 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.137: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	-0.5670(3)	0.1508(2)	-0.2523(2)	19(1)
C(2)	4f	-0.4940(3)	0.0601(2)	-0.1908(2)	24(1)
C(3)	4f	-0.6015(3)	-0.0192(2)	-0.2024(3)	28(1)
C(4)	4f	-0.7790(3)	-0.0081(2)	-0.2758(3)	27(1)
C(5)	4f	-0.8514(3)	0.0816(2)	-0.3352(2)	24(1)
C(6)	4f	-0.7454(3)	0.1623(2)	-0.3221(2)	20(1)
C(7)	2e	-0.4481(4)	0.2500	-0.4472(3)	26(1)
Cl(1)	2e	-0.3382(1)	0.7500	-0.0672(1)	28(1)
Cl(2)	2e	0.1859(1)	0.7500	-0.1385(1)	23(1)
Cl(3)	4f	-0.1880(1)	0.6272(1)	-0.2936(1)	24(1)
Cl(4)	4f	0.0284(1)	0.6261(1)	0.0771(1)	26(1)
Cl(5)	4f	-0.3495(1)	0.1420(1)	-0.4740(1)	42(1)
Nb(1)	2e	-0.0783(1)	0.7500	-0.1045(1)	14(1)
O(1)	2e	-0.8247(3)	0.2500	-0.3809(2)	24(1)
S(1)	2e	-0.4316(1)	0.2500	-0.2473(1)	18(1)

Tabelle 6.138: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	19(1)	20(1)	18(1)	-2(1)	8(1)	-2(1)
C(2)	24(1)	25(1)	24(1)	-1(1)	8(1)	4(1)
C(3)	35(1)	21(1)	29(1)	2(1)	14(1)	3(1)
C(4)	31(1)	23(1)	32(1)	-3(1)	17(1)	-6(1)
C(5)	21(1)	28(1)	27(1)	-5(1)	12(1)	-3(1)
C(6)	21(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	9(1)	2(1)
C(7)	17(1)	43(2)	19(1)	0	9(1)	0
Cl(1)	19(1)	31(1)	40(1)	0	16(1)	0



Cl(2)	17(1)	24(1)	30(1)	0	13(1)	0
Cl(3)	24(1)	22(1)	23(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
Cl(4)	24(1)	27(1)	25(1)	9(1)	7(1)	1(1)
Cl(5)	30(1)	66(1)	31(1)	-12(1)	12(1)	15(1)
Nb(1)	11(1)	16(1)	15(1)	0	4(1)	0
O(1)	18(1)	20(1)	29(1)	0	5(1)	0
S(1)	15(1)	23(1)	16(1)	0	5(1)	0

Tabelle 6.139: Bindungslängen in [PhA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.398(3)	C(7)-S(1)	1.862(3)
C(1)-C(6)	1.396(3)	Cl(1)-Nb(1)	2.3494(7)
C(1)-S(1)	1.750(2)	Cl(2)-Nb(1)	2.3699(7)
C(2)-C(3)	1.381(3)	Cl(3)-Nb(1)	2.3659(5)
C(3)-C(4)	1.392(3)	Cl(4)-Nb(1)	2.3301(5)
C(4)-C(5)	1.379(3)	Nb(1)-Cl(4)#2	2.3301(5)
C(5)-C(6)	1.386(3)	Nb(1)-Cl(3)#2	2.3659(5)
C(6)-O(1)	1.372(2)	O(1)-C(6)#1	1.372(2)
C(7)-Cl(5)#1	1.7489(17)	S(1)-C(1)#1	1.751(2)
C(7)-Cl(5)	1.7489(17)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator:       #1 x, -y+1/2, z  
                                   #2 x, -y+3/2, z

Tabelle 6.140: Bindungswinkel in [PhA-CHCl<sub>2</sub>][NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.05(19)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	89.305(19)
C(2)-C(1)-S(1)	119.15(15)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)	178.59(2)
C(6)-C(1)-S(1)	119.76(16)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	90.28(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.79(19)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)#2	178.59(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.9(2)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(3)#2	89.305(19)
C(5)-C(4)-C(3)	121.4(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)#2	90.28(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.36(19)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(3)#2	89.32(3)
O(1)-C(6)-C(5)	116.80(18)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	89.448(19)
O(1)-C(6)-C(1)	123.75(19)	Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(2)	89.448(19)
C(5)-C(6)-C(1)	119.45(19)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	179.23(3)
Cl(5)#1-C(7)-Cl(5)	113.52(17)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	90.267(19)
Cl(5)#1-C(7)-S(1)	107.40(11)	Cl(3)#2-Nb(1)-Cl(2)	90.266(19)
Cl(5)-C(7)-S(1)	107.40(11)	C(6)#1-O(1)-C(6)	119.9(2)
Cl(4)-Nb(1)-Cl(4)#2	92.07(3)	C(1)-S(1)-C(1)#1	100.22(13)
Cl(4)-Nb(1)-Cl(1)	90.02(2)	C(1)-S(1)-C(7)	100.52(9)
Cl(4)#2-Nb(1)-Cl(1)	90.02(2)	C(1)#1-S(1)-C(7)	100.52(9)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

#2 x, -y+3/2, z

6.2.17 [PhA–CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.141: Kristallographische Daten von [PhA–CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>8</sub> TaOS
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i> (No. 11)
Gitterkonstanten	a = 8.405(3) Å b = 13.603(4) Å    β = 112.54(2)° c = 9.567(3) Å
Zellvolumen	1010.28(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.228 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	6.601 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Kristallgröße	0.24 · 0.14 · 0.11 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.02° ≤ θ ≤ 27.47°
Erfasster hkl-Bereich	- 8 ≤ h ≤ 10 -17 ≤ k ≤ 16 -12 ≤ l ≤ 12
Anzahl der gemessenen Reflexe	8554
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	2400
R(int)	0.0482
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	2132
Zahl der verfeinerten Parameter	118
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.2969 / 0.5441
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0388; 0.0315
wR (F <sup>2</sup> )	0.0688
Goodness-of-Fit (GooF)	1.081
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.808 / -1.949 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.142: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4f	0.5654(6)	0.1515(4)	0.2510(5)	25(1)
C(2)	4f	0.4926(7)	0.0612(4)	0.1905(6)	30(1)
C(3)	4f	0.5995(7)	-0.0177(4)	0.2022(6)	35(1)
C(4)	4f	0.7770(7)	-0.0071(4)	0.2756(6)	33(1)
C(5)	4f	0.8484(7)	0.0817(4)	0.3332(6)	31(1)
C(6)	4f	0.7440(6)	0.1625(4)	0.3201(5)	25(1)
C(7)	2e	0.4448(9)	0.2500	0.4458(8)	33(2)
Cl(1)	2e	0.6596(2)	0.2500	0.9280(2)	34(1)
Cl(2)	2e	1.1838(2)	0.2500	0.8582(2)	28(1)
Cl(3)	4f	0.8114(2)	0.1277(1)	0.7039(1)	30(1)
Cl(4)	4f	1.0254(2)	0.1271(1)	1.0737(1)	32(1)
Cl(5)	4f	0.3469(2)	0.3576(1)	0.4726(2)	50(1)
Ta(1)	2e	0.9197(1)	0.2500	0.8915(1)	20(1)
O(1)	2e	0.8232(6)	0.2500	0.3777(6)	29(1)
S(1)	2e	0.4302(2)	0.2500	0.2464(2)	24(1)

Tabelle 6.143: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	24(2)	30(3)	21(2)	2(2)	7(2)	3(2)
C(2)	26(3)	32(3)	29(2)	-1(2)	8(2)	-6(2)
C(3)	44(3)	25(3)	36(3)	-3(2)	15(2)	-4(2)
C(4)	36(3)	30(3)	37(3)	6(2)	19(2)	9(2)
C(5)	25(2)	35(3)	36(3)	3(2)	15(2)	4(2)
C(6)	27(2)	26(2)	24(2)	1(2)	12(2)	-1(2)
C(7)	20(3)	56(5)	22(3)	0	6(3)	0

Cl(1)	23(1)	36(1)	48(1)	0	19(1)	0
Cl(2)	21(1)	29(1)	38(1)	0	15(1)	0
Cl(3)	28(1)	28(1)	28(1)	-5(1)	4(1)	-2(1)
Cl(4)	29(1)	32(1)	31(1)	10(1)	9(1)	0(1)
Cl(5)	33(1)	81(1)	36(1)	-14(1)	13(1)	17(1)
Ta(1)	15(1)	22(1)	22(1)	0	6(1)	0
O(1)	21(2)	27(3)	35(3)	0	7(2)	0
S(1)	18(1)	30(1)	20(1)	0	4(1)	0

Tabelle 6.144: Bindungslängen in [PhA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.395(7)	C(7)-S(1)	1.864(7)
C(1)-C(6)	1.397(7)	Cl(1)-Ta(1)	2.3419(17)
C(1)-S(1)	1.747(5)	Cl(2)-Ta(1)	2.3608(16)
C(2)-C(3)	1.376(7)	Cl(3)-Ta(1)	2.3588(12)
C(3)-C(4)	1.392(8)	Cl(4)-Ta(1)	2.3313(12)
C(4)-C(5)	1.368(8)	Ta(1)-Cl(4)#1	2.3313(12)
C(5)-C(6)	1.382(7)	Ta(1)-Cl(3)#1	2.3588(12)
C(6)-O(1)	1.372(5)	O(1)-C(6)#1	1.372(5)
C(7)-Cl(5)#1	1.745(4)	S(1)-C(1)#1	1.747(5)
C(7)-Cl(5)	1.745(4)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 x, -y+1/2, z

Tabelle 6.145: Bindungswinkel in [PhA-CHCl<sub>2</sub>][TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	120.8(5)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)	179.02(5)
C(2)-C(1)-S(1)	119.2(4)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	89.35(4)
C(6)-C(1)-S(1)	120.0(4)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	90.20(5)
C(3)-C(2)-C(1)	118.9(5)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(3)#1	89.35(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)#1	179.02(4)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)#1	90.20(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(5)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(3)#1	89.68(6)
O(1)-C(6)-C(5)	117.3(5)	Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(2)	89.55(4)
O(1)-C(6)-C(1)	123.5(5)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	89.55(4)
C(5)-C(6)-C(1)	119.2(5)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	179.24(7)
Cl(5)#1-C(7)-Cl(5)	114.0(4)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(2)	90.34(4)
Cl(5)#1-C(7)-S(1)	107.5(3)	Cl(3)#1-Ta(1)-Cl(2)	90.34(4)
Cl(5)-C(7)-S(1)	107.5(3)	C(6)-O(1)-C(6)#1	120.3(5)
Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(4)	91.63(7)	C(1)#1-S(1)-C(1)	100.2(3)
Cl(4)#1-Ta(1)-Cl(1)	89.91(5)	C(1)#1-S(1)-C(7)	100.8(2)
Cl(4)-Ta(1)-Cl(1)	89.91(5)	C(1)-S(1)-C(7)	100.8(2)

Symmetrieoperator:

#1 x, -y+1/2, z

## 6.3 Radikalionensalze der Chalkogenanthrene

### 6.3.1 (TA)[NbCl<sub>6</sub>]

Tabelle 6.146: Kristallographische Daten von (TA)[NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> NbS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/m (No. 12)
Gitterkonstanten	a = 7.621(9) Å   α = 90° b = 14.596(3) Å   β = 102.268(10)° c = 8.134(9) Å   γ = 90°
Zellvolumen	884.2(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 1.960 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	1.811 mm <sup>-1</sup>
F(000)	510
Kristallgröße	0.06 · 0.05 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.06° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	- 9 ≤ h ≤ 9 -18 ≤ k ≤ 18 -10 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	13635
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	1055
R(int)	0.2975
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	575
Zahl der verfeinerten Parameter	53
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.9038 / 0.9630
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.2419; 0.1611
wR (F <sup>2</sup> )	0.4097
Goodness-of-Fit (GooF)	1.338
Restelektronendichte (max./min. ρ)	6.445 / -1.282 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.147: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von (TA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	8j	0.5250(2)	0.0958(1)	0.4240(2)	0.0045(4)
C(2)	8j	0.5450(3)	0.1778(1)	0.3400(2)	0.0049(5)
C(3)	8j	0.5200(3)	0.2616(1)	0.4180(3)	0.0066(7)
Cl(1)	4i	0.0664(9)	0	0.2974(6)	0.0044(2)
Cl(2)	8j	0.2149(6)	0.1150(3)	-0.0009(5)	0.0047(1)
Nb(1)	2a	0	0	0	0.0043(1)
S(1)	4i	0.5622(1)	0	0.3062(7)	0.0049(2)

Tabelle 6.148: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von (TA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	45(9)	38(9)	47(9)	-7(7)	-2(8)	-4(8)
C(2)	62(9)	38(1)	40(9)	2(7)	-8(8)	-11(9)
C(3)	71(9)	45(1)	65(9)	22(9)	-23(9)	-5(9)
Cl(1)	76(5)	29(3)	24(3)	0	1(3)	0
Cl(2)	53(3)	43(3)	42(2)	1(2)	2(2)	-5(2)
Nb(1)	58(2)	33(2)	33(2)	0	-4(1)	0
S(1)	93(6)	28(3)	25(3)	0	10(3)	0



Tabelle 6.149: Bindungslängen in (TA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(1)#2	1.38(4)	Nb(1)-Cl(1)	2.364(5)
C(1)-C(2)	1.40(2)	Nb(1)-Cl(1)#3	2.364(5)
C(2)-C(3)	1.41(3)	Nb(1)-Cl(2)	2.334(5)
C(3)-C(3)#2	1.43(5)	Nb(1)-Cl(2)#1	2.359(5)
S(1)-C(1)#1	1.745(9)	Nb(1)-Cl(2)#3	2.334(5)
S(1)-C(1)	1.754(9)	Nb(1)-Cl(2)#4	2.359(5)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator:

#1 x, -y, z

#2 -x+1, y, -z+1

#3 -x, -y, -z

#4 -x, y, -z

Tabelle 6.150: Bindungswinkel in (TA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(1)#1-S(1)-C(1)	106.1(12)	Cl(2)#1-Nb(1)-Cl(2)#4	180.0(2)
C(1)#2-C(1)-C(2)	120.8(11)	Cl(2)#3-Nb(1)-Cl(1)#3	90.28(16)
C(1)#2-C(1)-S(1)	127.2(6)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(1)#3	89.72(16)
C(2)-C(1)-S(1)	112.0(13)	Cl(2)#1-Nb(1)-Cl(1)#3	89.65(16)
C(2)-C(3)-C(3)#2	119.8(11)	Cl(2)#4-Nb(1)-Cl(1)#3	90.35(16)
C(1)-C(2)-C(3)	119.3(17)	Cl(2)#3-Nb(1)-Cl(1)	89.72(16)
Cl(2)#3-Nb(1)-Cl(2)	180.0(2)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(1)	90.28(16)
Cl(2)#3-Nb(1)-Cl(2)#1	88.7(2)	Cl(2)#1-Nb(1)-Cl(1)	90.35(16)
Cl(2)-Nb(1)-Cl(2)#1	91.3(2)	Cl(2)#4-Nb(1)-Cl(1)	89.65(16)
Cl(2)#3-Nb(1)-Cl(2)#4	91.3(2)	Cl(1)#3-Nb(1)-Cl(1)	180.0
Cl(2)-Nb(1)-Cl(2)#4	88.7(2)		

Symmetrieoperator:

#1 x, -y, z

#2 -x+1, y, -z+1

#3 -x, -y, -z

#4 -x, y, -z

6.3.2 (TA)[TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.151: Kristallographische Daten von (TA)[TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> TaS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/m (No. 12)
Gitterkonstanten	a = 7.618(3) Å   α = 90° b = 14.556(6) Å   β = 101.948(15)° c = 8.109(3) Å   γ = 90°
Zellvolumen	879.7(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.303 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient $\mu$	7.383 mm <sup>-1</sup>
F(000)	574
Kristallgröße	0.20 · 0.04 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.80° ≤ θ ≤ 27.44°
Erfasster hkl-Bereich	-9 ≤ h ≤ 9 0 ≤ k ≤ 18 0 ≤ l ≤ 10
Anzahl der gemessenen Reflexe	6237
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	966
R(int)	0.1008
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	823
Zahl der verfeinerten Parameter	53
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.5019 / 0.9315
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0931; 0.0634
wR (F <sup>2</sup> )	0.1546
Goodness-of-Fit (GooF)	1.245
Restelektronendichte (max./min. ρ)	3.948 / -3.018 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.152: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von (TA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	8j	0.4770(20)	0.4053(11)	0.0790(19)	0.0014(3)
C(2)	8j	0.4550(30)	0.3193(12)	0.1580(20)	0.0023(6)
C(3)	8j	0.4790(30)	0.2399(15)	0.0780(30)	0.0039(6)
Cl(1)	4i	0.4330(20)	0	0.2022(7)	0.0021(2)
Cl(2)	8j	0.2843(6)	0.1148(2)	0.5006(18)	0.0024(1)
Ta(1)	2d	0.5000	0	0.5000	0.0018(1)
S(1)	4i	0.4370(30)	0.5000	0.1953(7)	0.0019(1)

Tabelle 6.153: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von (TA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	19(9)	8(8)	13(7)	8(6)	1(7)	-7(6)
C(2)	16(18)	20(9)	33(9)	3(7)	3(8)	-9(8)
C(3)	38(14)	10(11)	62(14)	8(9)	-8(12)	-9(8)
Cl(1)	40(5)	15(3)	16(3)	0	26(6)	0
Cl(2)	27(3)	21(2)	23(2)	5(5)	-2(6)	10(2)
Ta(1)	24(1)	14(1)	16(1)	0	2(2)	0
S(1)	25(5)	13(3)	19(2)	0	5(7)	0

Tabelle 6.154: Bindungslängen in (TA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / $\text{\AA}$	Atome	Abstand / $\text{\AA}$
C(1)-C(1)#2	1.40(3)	Ta(1)-Cl(2)#3	2.344(4)
C(1)-C(2)	1.43(2)	Ta(1)-Cl(2)	2.344(4)
C(2)-C(3)	1.36(3)	Ta(1)-Cl(2)#4	2.344(4)

C(3)-C(3)#2	1.36(5)	Ta(1)-Cl(2)#5	2.344(4)
S(1)-C(1)	1.732(19)	Ta(1)-Cl(1)#5	2.362(6)
S(1)-C(1)#1	1.732(19)	Ta(1)-Cl(1)	2.362(6)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator:

- #1 x, -y+1, z
- #2 -x+1, y, -z
- #3 x, -y, z
- #4 -x+1, y, -z+1
- #5 -x+1, -y, -z+1

Tabelle 6.155: Bindungswinkel in (TA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(1)-S(1)-C(1)#1	105.5(12)	Cl(2)#4-Ta(1)-Cl(2)#5	90.92(19)
C(1)#2-C(1)-C(2)	119.0(10)	Cl(2)#3-Ta(1)-Cl(1)#5	90.0(5)
C(1)#2-C(1)-S(1)	127.2(6)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(1)#5	90.0(5)
C(2)-C(1)-S(1)	113.8(13)	Cl(2)#4-Ta(1)-Cl(1)#5	90.0(5)
C(3)-C(2)-C(1)	119.5(18)	Cl(2)#5-Ta(1)-Cl(1)#5	90.0(5)
C(2)-C(3)-C(3)#2	121.6(13)	Cl(2)#3-Ta(1)-Cl(1)	90.0(5)
Cl(2)#3-Ta(1)-Cl(2)	90.92(19)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(1)	90.0(5)
Cl(2)#3-Ta(1)-Cl(2)#4	180.0	Cl(2)#4-Ta(1)-Cl(1)	90.0(5)
Cl(2)-Ta(1)-Cl(2)#4	89.08(19)	Cl(2)#5-Ta(1)-Cl(1)	90.0(5)
Cl(2)#3-Ta(1)-Cl(2)#5	89.08(19)	Cl(1)#5-Ta(1)-Cl(1)	180.0
Cl(2)-Ta(1)-Cl(2)#5	180.0		

Symmetrieoperator:

- #1 x, -y+1, z
- #2 -x+1, y, -z
- #3 x, -y, z
- #4 -x+1, y, -z+1
- #5 -x+1, -y, -z+1

6.3.3 (SeA)[NbCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.156: Kristallographische Daten von (SeA)[NbCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> NbSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 6.843(1) Å    α = 64.49(1)° b = 11.554(3) Å    β = 89.82(1)° c = 12.727(3) Å    γ = 77.02(1)°
Zellvolumen	879.85(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.324 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	5.719 mm <sup>-1</sup>
F(000)	582
Kristallgröße	0.12 · 0.07 · 0.07 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.07° ≤ θ ≤ 27.48°
Erfasster hkl-Bereich	- 8 ≤ h ≤ 8 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	16486
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	4017
R(int)	0.0431
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3548
Zahl der verfeinerten Parameter	190
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.6147 / 0.6854
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0322; 0.0256
wR (F <sup>2</sup> )	0.0572
Goodness-of-Fit (GooF)	1.083
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.520 / -0.768 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.157: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.6395(4)	0.1896(3)	0.3624(2)	14(1)
C(2)	2i	0.5902(4)	0.3051(3)	0.2543(2)	18(1)
C(3)	2i	0.6205(4)	0.2952(3)	0.1517(2)	21(1)
C(4)	2i	0.7012(4)	0.1723(3)	0.1526(2)	20(1)
C(5)	2i	0.7530(4)	0.0593(3)	0.2570(2)	17(1)
C(6)	2i	0.7222(4)	0.0669(3)	0.3631(2)	14(1)
C(7)	2i	0.7633(4)	-0.0603(3)	0.6261(2)	14(1)
C(8)	2i	0.8204(4)	-0.1729(3)	0.7348(2)	18(1)
C(9)	2i	0.7987(4)	-0.1603(3)	0.8375(2)	20(1)
C(10)	2i	0.7248(4)	-0.0365(3)	0.8349(2)	19(1)
C(11)	2i	0.6689(4)	0.0752(3)	0.7302(2)	18(1)
C(12)	2i	0.6844(4)	0.0638(3)	0.6238(2)	14(1)
Cl(1)	2i	1.2835(1)	0.5705(1)	0.3410(1)	23(1)
Cl(2)	2i	0.6539(1)	0.6800(1)	0.1290(1)	26(1)
Cl(3)	2i	0.8139(1)	0.7075(1)	0.3606(1)	25(1)
Cl(4)	2i	1.0164(1)	0.8354(1)	0.1110(1)	24(1)
Cl(5)	2i	1.1243(1)	0.5390(1)	0.1083(1)	23(1)
Cl(6)	2i	0.9191(1)	0.4178(1)	0.3601(1)	22(1)
Nb(1)	2i	0.9707(1)	0.6248(1)	0.2339(1)	13(1)
Se(1)	2i	0.5706(1)	0.2221(1)	0.4910(1)	16(1)
Se(2)	2i	0.8073(1)	-0.0973(1)	0.4968(1)	13(1)

Tabelle 6.158: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	13(1)	15(1)	14(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(2)	17(1)	16(1)	18(1)	-5(1)	3(1)	-5(1)
C(3)	20(1)	19(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	-5(1)
C(4)	17(1)	28(2)	13(1)	-9(1)	3(1)	-5(1)
C(5)	16(1)	17(1)	20(1)	-9(1)	3(1)	-5(1)

C(6)	10(1)	17(1)	14(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(7)	13(1)	17(1)	13(1)	-6(1)	3(1)	-5(1)
C(8)	15(1)	17(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	-4(1)
C(9)	18(1)	22(2)	15(1)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
C(10)	18(1)	26(2)	14(1)	-9(1)	1(1)	-7(1)
C(11)	17(1)	20(1)	20(1)	-11(1)	2(1)	-6(1)
C(12)	14(1)	16(1)	14(1)	-6(1)	3(1)	-6(1)
Cl(1)	19(1)	22(1)	23(1)	-7(1)	-3(1)	-4(1)
Cl(2)	19(1)	35(1)	19(1)	-6(1)	-2(1)	-7(1)
Cl(3)	31(1)	21(1)	20(1)	-12(1)	5(1)	1(1)
Cl(4)	34(1)	15(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	-10(1)
Cl(5)	29(1)	23(1)	19(1)	-11(1)	6(1)	-2(1)
Cl(6)	29(1)	14(1)	20(1)	-4(1)	3(1)	-9(1)
Nb(1)	16(1)	11(1)	12(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
Se(1)	20(1)	11(1)	14(1)	-5(1)	3(1)	-3(1)
Se(2)	14(1)	12(1)	13(1)	-4(1)	2(1)	-2(1)

Tabelle 6.159: Bindungslängen in (SeA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.399(4)	C(8)-C(9)	1.379(4)
C(1)-C(2)	1.416(4)	C(9)-C(10)	1.392(4)
C(1)-Se(1)	1.868(3)	C(10)-C(11)	1.374(4)
C(2)-C(3)	1.371(4)	C(11)-C(12)	1.418(4)
C(3)-C(4)	1.398(4)	C(12)-Se(1)	1.874(3)
C(4)-C(5)	1.377(4)	Cl(1)-Nb(1)	2.3473(7)
C(5)-C(6)	1.403(4)	Cl(2)-Nb(1)	2.3562(7)
C(6)-Se(2)	1.888(3)	Cl(3)-Nb(1)	2.3495(7)
C(7)-C(12)	1.402(4)	Cl(4)-Nb(1)	2.3503(7)
C(7)-C(8)	1.408(4)	Cl(5)-Nb(1)	2.3515(7)
C(7)-Se(2)	1.878(3)	Cl(6)-Nb(1)	2.3434(7)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.160: Bindungswinkel in (SeA)[NbCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	119.5(2)	C(11)-C(12)-Se(1)	113.6(2)
C(6)-C(1)-Se(1)	127.2(2)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(1)	89.97(3)
C(2)-C(1)-Se(1)	113.2(2)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(3)	88.16(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.7(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	89.54(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.7(3)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(4)	178.15(3)
C(5)-C(4)-C(3)	120.3(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	90.22(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.0(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(4)	90.00(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119.8(2)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(5)	90.90(3)
C(1)-C(6)-Se(2)	126.4(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	90.91(3)
C(5)-C(6)-Se(2)	113.9(2)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	178.95(3)
C(12)-C(7)-C(8)	119.3(2)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	90.94(3)
C(12)-C(7)-Se(2)	127.1(2)	Cl(6)-Nb(1)-Cl(2)	89.82(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	113.7(2)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	178.98(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(2)	89.46(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	89.96(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.7(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(2)	90.08(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.5(3)	C(1)-Se(1)-C(12)	105.87(12)
C(7)-C(12)-C(11)	119.9(2)	C(7)-Se(2)-C(6)	105.84(12)
C(7)-C(12)-Se(1)	126.3(2)		



6.3.4 (SeA)[TaCl<sub>6</sub>]Tabelle 6.161: Kristallographische Daten von (SeA)[TaCl<sub>6</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> TaSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 6.849(1) Å    α = 64.46(1)° b = 11.573(3) Å    β = 89.82(1)° c = 12.756(3) Å    γ = 77.03(1)°
Zellvolumen	883.96(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.644 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	11.229 mm <sup>-1</sup>
F(000)	646
Kristallgröße	0.26 · 0.17 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.07° ≤ θ ≤ 27.49°
Erfasster hkl-Bereich	- 8 ≤ h ≤ 8 -15 ≤ k ≤ 15 -16 ≤ l ≤ 16
Anzahl der gemessenen Reflexe	15295
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3995
R(int)	0.0401
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	3703
Zahl der verfeinerten Parameter	190
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.1583 / 0.7902
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0388; 0.0315
wR (F <sup>2</sup> )	0.1058
Goodness-of-Fit (GooF)	1.065
Restelektronendichte (max./min. ρ)	3.423 / -2.488 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.162: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.1387(13)	0.1895(8)	0.8618(7)	14(2)
C(2)	2i	0.0886(13)	0.3048(9)	0.7545(8)	16(2)
C(3)	2i	0.1203(14)	0.2947(9)	0.6517(8)	20(2)
C(4)	2i	0.1994(14)	0.1718(10)	0.6535(8)	20(2)
C(5)	2i	0.2529(13)	0.0591(9)	0.7568(8)	18(2)
C(6)	2i	0.2219(12)	0.0659(8)	0.8642(7)	13(2)
C(7)	2i	0.2639(12)	-0.0603(8)	1.1262(7)	12(2)
C(8)	2i	0.3219(13)	-0.1726(8)	1.2341(8)	16(2)
C(9)	2i	0.3006(14)	-0.1603(9)	1.3368(8)	19(2)
C(10)	2i	0.2221(15)	-0.0373(10)	1.3344(8)	21(2)
C(11)	2i	0.1685(14)	0.0750(9)	1.2302(8)	18(2)
C(12)	2i	0.1824(13)	0.0640(8)	1.1238(7)	14(2)
Cl(1)	2i	0.8449(3)	0.3196(3)	0.3712(2)	24(1)
Cl(2)	2i	0.2179(3)	0.4292(2)	0.1598(2)	21(1)
Cl(3)	2i	0.3762(4)	0.4601(2)	0.3916(2)	22(1)
Cl(4)	2i	0.5808(4)	0.5815(2)	0.1410(2)	21(1)
Cl(5)	2i	0.6862(4)	0.2922(2)	0.1405(2)	23(1)
Cl(6)	2i	0.4840(4)	0.1648(2)	0.3891(2)	22(1)
Ta(1)	2i	0.5294(1)	0.3747(1)	0.2665(1)	13(1)
Se(1)	2i	0.0708(1)	0.2216(1)	0.9911(1)	15(1)
Se(2)	2i	0.3074(1)	-0.0972(1)	0.9967(1)	13(1)

Tabelle 6.163: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	20(4)	13(4)	12(4)	-6(3)	4(3)	-8(3)
C(2)	15(4)	14(4)	15(4)	-1(3)	4(3)	-8(3)
C(3)	18(4)	21(4)	15(4)	-3(4)	2(3)	-4(4)
C(4)	20(4)	28(5)	13(4)	-9(4)	-1(3)	-6(4)
C(5)	17(4)	20(4)	16(4)	-9(4)	2(3)	-2(3)

C(6)	10(4)	15(4)	14(4)	-6(3)	1(3)	-6(3)
C(7)	8(4)	15(4)	13(4)	-6(3)	-1(3)	-3(3)
C(8)	13(4)	14(4)	20(4)	-9(3)	-1(3)	-2(3)
C(9)	18(4)	21(4)	14(4)	-3(4)	-2(3)	-5(4)
C(10)	24(5)	29(5)	16(4)	-12(4)	4(4)	-14(4)
C(11)	19(4)	19(4)	19(4)	-11(4)	1(3)	-6(3)
C(12)	16(4)	16(4)	10(4)	-5(3)	3(3)	-7(3)
Cl(1)	17(1)	35(1)	16(1)	-6(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(2)	17(1)	23(1)	22(1)	-9(1)	-4(1)	-4(1)
Cl(3)	26(1)	24(1)	18(1)	-13(1)	5(1)	-2(1)
Cl(4)	27(1)	15(1)	20(1)	-5(1)	3(1)	-9(1)
Cl(5)	31(1)	21(1)	18(1)	-12(1)	4(1)	-1(1)
Cl(6)	31(1)	15(1)	16(1)	-3(1)	-1(1)	-9(1)
Ta(1)	15(1)	11(1)	11(1)	-5(1)	1(1)	-3(1)
Se(1)	19(1)	12(1)	14(1)	-6(1)	2(1)	-3(1)
Se(2)	13(1)	12(1)	12(1)	-5(1)	1(1)	-3(1)

Tabelle 6.164: Bindungslängen in (SeA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.403(12)	C(8)-C(9)	1.382(13)
C(1)-C(2)	1.413(11)	C(9)-C(10)	1.391(14)
C(1)-Se(1)	1.876(9)	C(10)-C(11)	1.374(13)
C(2)-C(3)	1.379(13)	C(11)-C(12)	1.417(12)
C(3)-C(4)	1.394(14)	C(12)-Se(1)	1.870(8)
C(4)-C(5)	1.370(13)	Cl(1)-Ta(1)	2.351(2)
C(5)-C(6)	1.418(12)	Cl(2)-Ta(1)	2.340(2)
C(6)-Se(2)	1.877(8)	Cl(3)-Ta(1)	2.347(2)
C(7)-C(8)	1.403(12)	Cl(4)-Ta(1)	2.342(2)
C(7)-C(12)	1.409(12)	Cl(5)-Ta(1)	2.346(2)
C(7)-Se(2)	1.883(9)	Cl(6)-Ta(1)	2.346(2)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Tabelle 6.165: Bindungswinkel in (SeA)[TaCl<sub>6</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	120.5(8)	C(11)-C(12)-Se(1)	114.1(6)
C(6)-C(1)-Se(1)	126.3(6)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(4)	89.91(8)
C(2)-C(1)-Se(1)	113.1(6)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(5)	89.66(9)
C(3)-C(2)-C(1)	119.3(8)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	88.29(8)
C(2)-C(3)-C(4)	120.4(8)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(6)	90.36(8)
C(5)-C(4)-C(3)	121.2(9)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(6)	178.27(9)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(8)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(6)	90.00(8)
C(1)-C(6)-C(5)	118.7(8)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(3)	90.89(8)
C(1)-C(6)-Se(2)	127.2(6)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	90.80(8)
C(5)-C(6)-Se(2)	114.1(6)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(3)	178.94(9)
C(8)-C(7)-C(12)	119.5(8)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(3)	90.91(8)
C(8)-C(7)-Se(2)	113.5(6)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(1)	179.09(9)
C(12)-C(7)-Se(2)	127.0(6)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(1)	89.84(8)
C(9)-C(8)-C(7)	119.9(8)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(1)	89.45(9)
C(8)-C(9)-C(10)	120.5(8)	Cl(6)-Ta(1)-Cl(1)	89.87(8)
C(11)-C(10)-C(9)	121.0(9)	Cl(3)-Ta(1)-Cl(1)	89.99(9)
C(10)-C(11)-C(12)	119.3(8)	C(12)-Se(1)-C(1)	106.4(4)
C(7)-C(12)-C(11)	119.6(8)	C(6)-Se(2)-C(7)	105.8(4)
C(7)-C(12)-Se(1)	126.2(6)		

## 6.4 Weitere Chalkogenganthren-Verbindungen

### 6.4.1 $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$

Tabelle 6.166: Kristallographische Daten von  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ .

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{Nb}_2\text{O}_6$
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-K $\alpha$ )
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, $P \bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	$a = 8.522(3) \text{ Å}$ $\alpha = 103.920(2)^\circ$ $b = 10.081(1) \text{ Å}$ $\beta = 95.006(2)^\circ$ $c = 11.030(1) \text{ Å}$ $\gamma = 99.186(2)^\circ$
Zellvolumen	900.21(6) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	1, 1.635 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.978 mm <sup>-1</sup>
F(000)	444
Kristallgröße	0.40 · 0.14 · 0.05 mm <sup>3</sup>
Messbereich	$3.21^\circ \leq \theta \leq 27.50^\circ$
Erfasster hkl-Bereich	$-10 \leq h \leq 11$ $-13 \leq k \leq 13$ $-13 \leq l \leq 14$
Anzahl der gemessenen Reflexe	9489
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	3716
R(int)	0.0468
Anzahl der Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$	3393
Zahl der verfeinerten Parameter	217
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.8457 / 0.9496
R [alle $F_o$ ]; R [ $F_o > 4\sigma(F_o)$ ]	0.0314; 0.0280
wR ( $F^2$ )	0.0749
Goodness-of-Fit (GooF)	1.064
Restelektronendichte (max./min. $\rho$ )	0.428 / -0.795 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.167: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.8673(3)	0.8960(2)	0.1063(2)	24(1)
C(2)	2i	0.8460(3)	1.0262(2)	0.0986(2)	32(1)
C(3)	2i	0.9619(3)	1.1406(2)	0.1645(3)	39(1)
C(4)	2i	1.0939(3)	1.1230(3)	0.2340(2)	41(1)
C(5)	2i	1.1132(3)	0.9918(3)	0.2409(3)	47(1)
C(6)	2i	0.9991(3)	0.8758(3)	0.1769(3)	39(1)
C(7)	2i	0.4683(3)	0.7363(2)	-0.2902(2)	23(1)
C(8)	2i	0.4117(3)	0.6396(2)	-0.4039(2)	28(1)
C(9)	2i	0.3476(3)	0.6833(3)	-0.5036(2)	41(1)
C(10)	2i	0.3373(4)	0.8205(4)	-0.4878(3)	55(1)
C(11)	2i	0.3927(4)	0.9155(3)	-0.3737(4)	57(1)
C(12)	2i	0.4597(3)	0.8745(3)	-0.2730(3)	39(1)
C(13)	2i	0.6927(2)	0.5847(2)	0.2094(2)	20(1)
C(14)	2i	0.6571(3)	0.6881(2)	0.3052(2)	25(1)
C(15)	2i	0.7602(3)	0.7335(2)	0.4179(2)	30(1)
C(16)	2i	0.8943(3)	0.6752(3)	0.4343(2)	32(1)
C(17)	2i	0.9273(3)	0.5718(3)	0.3378(2)	31(1)
C(18)	2i	0.8266(3)	0.5257(2)	0.2237(2)	25(1)
Cl(1)	2i	0.4015(1)	0.7709(1)	0.0518(1)	38(1)
Cl(2)	2i	0.7718(1)	0.5092(1)	-0.1440(1)	37(1)
Nb(1)	2i	0.5910(1)	0.6439(1)	-0.0472(1)	23(1)
O(1)	2i	0.7554(2)	0.7834(2)	0.0396(2)	32(1)
O(2)	2i	0.5336(2)	0.6927(2)	-0.1926(2)	34(1)
O(3)	2i	0.5902(2)	0.5386(1)	0.0958(1)	19(1)

Tabelle 6.168: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	24(1)	24(1)	19(1)	5(1)	-1(1)	-7(1)
C(2)	25(1)	31(1)	38(1)	10(1)	2(1)	2(1)
C(3)	44(2)	22(1)	48(2)	2(1)	14(1)	-1(1)
C(4)	42(2)	41(1)	25(1)	1(1)	0(1)	-22(1)
C(5)	37(1)	60(2)	41(2)	29(1)	-18(1)	-17(1)
C(6)	37(1)	37(1)	43(1)	24(1)	-12(1)	-8(1)
C(7)	24(1)	27(1)	20(1)	10(1)	1(1)	1(1)
C(8)	28(1)	28(1)	26(1)	6(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	30(1)	64(2)	25(1)	17(1)	-3(1)	-7(1)
C(10)	38(2)	82(2)	61(2)	52(2)	-3(2)	12(2)
C(11)	66(2)	43(2)	80(2)	39(2)	18(2)	23(2)
C(12)	52(2)	25(1)	39(1)	7(1)	12(1)	4(1)
C(13)	19(1)	21(1)	16(1)	5(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	27(1)	23(1)	22(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(15)	37(1)	28(1)	20(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(16)	28(1)	41(1)	20(1)	6(1)	-7(1)	-5(1)
C(17)	21(1)	45(1)	28(1)	13(1)	-2(1)	5(1)
C(18)	22(1)	30(1)	22(1)	5(1)	2(1)	5(1)
Cl(1)	46(1)	23(1)	39(1)	0(1)	-10(1)	14(1)
Cl(2)	27(1)	52(1)	28(1)	3(1)	8(1)	-1(1)
Nb(1)	26(1)	22(1)	19(1)	7(1)	-5(1)	-6(1)
O(1)	34(1)	29(1)	26(1)	10(1)	-7(1)	-10(1)
O(2)	38(1)	34(1)	27(1)	16(1)	-8(1)	-9(1)
O(3)	18(1)	18(1)	17(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)

Tabelle 6.169: Bindungslängen in  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.374(3)	C(14)-C(15)	1.392(3)
C(1)-C(6)	1.380(4)	C(15)-C(16)	1.383(3)
C(2)-C(3)	1.393(3)	C(16)-C(17)	1.382(3)
C(3)-C(4)	1.366(4)	C(17)-C(18)	1.392(3)
C(4)-C(5)	1.378(4)	Nb(1)-Cl(1)	2.3945(6)
C(5)-C(6)	1.389(3)	Nb(1)-Cl(2)	2.3699(6)
C(7)-C(8)	1.383(3)	Nb(1)-O(1)	1.8292(15)
C(7)-C(12)	1.374(3)	Nb(1)-O(2)	1.8357(15)
C(8)-C(9)	1.381(3)	Nb(1)-O(3)	2.1031(13)
C(9)-C(10)	1.370(4)	Nb(1)-O(3)#1	2.1287(13)
C(10)-C(11)	1.377(5)	O(1)-C(1)	1.367(2)
C(11)-C(12)	1.384(4)	O(2)-C(7)	1.365(3)
C(13)-C(14)	1.386(3)	O(3)-C(13)	1.396(2)
C(13)-C(18)	1.382(3)	O(3)-Nb(1)#1	2.1287(13)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x+1, -y+1, -z

Tabelle 6.170: Bindungswinkel in  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(2)	C(18)-C(13)-C(14)	121.75(19)
C(1)-C(6)-C(5)	118.2(2)	C(18)-C(13)-O(3)	119.17(18)
C(1)-O(1)-Nb(1)	174.32(17)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	177.48(2)
C(2)-C(1)-C(6)	122.0(2)	Nb(1)-O(3)-Nb(1)#1	111.34(6)
C(3)-C(4)-C(5)	120.3(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.5(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.5(2)	O(1)-C(1)-C(6)	119.4(2)
C(4)-C(5)-C(6)	120.5(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(1)	90.05(6)



C(7)-C(12)-C(11)	118.1(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(2)	91.84(6)
C(7)-O(2)-Nb(1)	169.70(16)	O(1)-Nb(1)-O(2)	104.93(7)
C(9)-C(8)-C(7)	119.2(2)	O(1)-Nb(1)-O(3)	93.47(6)
C(9)-C(10)-C(11)	120.4(3)	O(1)-Nb(1)-O(3)#1	162.12(6)
C(10)-C(9)-C(8)	119.8(3)	O(2)-C(7)-C(12)	119.4(2)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(3)	O(2)-C(7)-C(8)	118.9(2)
C(12)-C(7)-C(8)	121.7(2)	O(2)-Nb(1)-Cl(1)	88.95(6)
C(13)-C(14)-C(15)	118.6(2)	O(2)-Nb(1)-Cl(2)	92.16(6)
C(13)-C(18)-C(17)	118.6(2)	O(2)-Nb(1)-O(3)	161.44(6)
C(13)-O(3)-Nb(1)	124.18(11)	O(2)-Nb(1)-O(3)#1	92.89(6)
C(13)-O(3)-Nb(1)#1	124.46(11)	O(3)-Nb(1)-Cl(1)	88.66(4)
C(14)-C(13)-O(3)	119.08(18)	O(3)#1-Nb(1)-Cl(1)	88.70(4)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(2)	O(3)-Nb(1)-Cl(2)	89.57(4)
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(2)	O(3)#1-Nb(1)-Cl(2)	88.99(4)
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(2)	O(3)-Nb(1)-O(3)#1	68.66(6)

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y+1, -z

6.4.2 [TA-CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Tabelle 6.171: Kristallographische Daten von [TA-CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>24</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 15.998(3) Å b = 11.043(3) Å    β = 116.98(1)° c = 17.769(3) Å
Zellvolumen	2797.74(10) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.069 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	2.125 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1688
Kristallgröße	0.26 · 0.26 · 0.11 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.95° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-20 ≤ h ≤ 19 -14 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	18252
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6365
R(int)	0.0515
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	5185
Zahl der verfeinerten Parameter	280
Absorptionskorrektur	Gaussian
Min. / Max. Transmission	0.6060 / 0.7937
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0509; 0.0357
wR (F <sup>2</sup> )	0.0836
Goodness-of-Fit (Goof)	1.049
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.782 / -1.097 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.172: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	-0.3220(2)	-0.2988(3)	-0.6568(2)	17(1)
C(2)	4e	-0.3539(2)	-0.3715(3)	-0.6114(2)	19(1)
C(3)	4e	-0.3504(2)	-0.4962(3)	-0.6176(2)	21(1)
C(4)	4e	-0.3147(2)	-0.5462(3)	-0.6686(2)	23(1)
C(5)	4e	-0.2808(2)	-0.4731(3)	-0.7122(2)	22(1)
C(6)	4e	-0.2829(2)	-0.3486(3)	-0.7066(2)	19(1)
C(7)	4e	-0.1850(2)	-0.1388(3)	-0.6917(2)	17(1)
C(8)	4e	-0.1018(2)	0.0895(3)	-0.6845(2)	20(1)
C(9)	4e	-0.0593(2)	0.0049(3)	-0.6292(2)	22(1)
C(10)	4e	-0.0978(2)	0.0515(3)	-0.5788(2)	22(1)
C(11)	4e	-0.1808(2)	0.0039(3)	-0.5853(2)	20(1)
C(12)	4e	-0.2238(2)	-0.0894(3)	-0.6423(2)	17(1)
C(13)	4e	-0.4169(2)	-0.1040(3)	-0.7586(2)	22(1)
C(14)	4e	-0.0886(4)	-0.3803(5)	-0.4536(4)	63(2)
Cl(1)	4e	0.0325(1)	-0.1480(1)	-0.2037(1)	27(1)
Cl(2)	4e	0.2060(1)	-0.2346(1)	-0.2543(1)	24(1)
Cl(3)	4e	0.1461(1)	-0.4245(1)	-0.1479(1)	26(1)
Cl(4)	4e	0.1843(1)	-0.2164(1)	-0.0034(1)	23(1)
Cl(5)	4e	0.2531(1)	-0.0277(1)	-0.1079(1)	21(1)
Cl(6)	4e	0.4579(1)	-0.3346(1)	-0.1413(1)	18(1)
Cl(7)	4e	0.3912(1)	-0.5507(1)	-0.0486(1)	17(1)
Cl(8)	4e	0.4483(1)	-0.3649(1)	0.1168(1)	23(1)
Cl(9)	4e	0.5228(1)	-0.1562(1)	0.0263(1)	20(1)
Cl(10)	4e	-0.4022(1)	0.0452(1)	-0.7829(1)	27(1)
Cl(11)	4e	-0.1378(1)	-0.2552(1)	-0.4252(1)	56(1)
Cl(12)	4e	-0.0517(1)	-0.3420(1)	-0.5295(1)	45(1)

Nb(1)	4e	0.1832(1)	-0.2175(1)	-0.1351(1)	16(1)
Nb(2)	4e	0.4385(1)	-0.3354(1)	-0.0178(1)	13(1)
O(1)	4e	0.3236(2)	-0.2812(2)	-0.0667(1)	19(1)
S(1)	4e	-0.3312(1)	-0.1405(1)	-0.6494(1)	17(1)
S(2)	4e	-0.2364(1)	-0.2612(1)	-0.7619(1)	22(1)

Tabelle 6.173: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	18(2)	13(2)	17(2)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	20(2)	21(2)	18(2)	0(1)	9(1)	1(1)
C(3)	20(2)	22(2)	18(2)	3(1)	6(1)	-1(1)
C(4)	24(2)	18(2)	21(2)	-3(1)	4(1)	-3(1)
C(5)	23(2)	22(2)	19(2)	-5(1)	9(1)	-1(1)
C(6)	19(2)	18(2)	17(2)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(7)	22(2)	17(2)	14(2)	0(1)	9(1)	0(1)
C(8)	21(2)	20(2)	22(2)	3(1)	11(1)	4(1)
C(9)	19(2)	19(2)	27(2)	5(1)	10(1)	2(1)
C(10)	20(2)	17(2)	23(2)	1(1)	5(1)	0(1)
C(11)	23(2)	18(2)	19(2)	0(1)	9(1)	2(1)
C(12)	18(2)	16(2)	18(2)	3(1)	9(1)	2(1)
C(13)	21(2)	21(2)	19(2)	6(1)	6(1)	-2(1)
C(14)	85(4)	49(3)	75(4)	23(3)	52(3)	8(3)
Cl(1)	18(1)	29(1)	32(1)	4(1)	9(1)	6(1)
Cl(2)	31(1)	23(1)	21(1)	1(1)	14(1)	6(1)
Cl(3)	26(1)	16(1)	39(1)	-3(1)	16(1)	-4(1)
Cl(4)	29(1)	23(1)	25(1)	1(1)	18(1)	-1(1)
Cl(5)	26(1)	15(1)	26(1)	1(1)	14(1)	-2(1)
Cl(6)	20(1)	19(1)	16(1)	1(1)	10(1)	1(1)
Cl(7)	15(1)	14(1)	20(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
Cl(8)	32(1)	21(1)	20(1)	1(1)	16(1)	-1(1)
Cl(9)	26(1)	14(1)	22(1)	-3(1)	12(1)	-4(1)

Cl(10)	32(1)	23(1)	28(1)	5(1)	16(1)	1(1)
Cl(11)	79(1)	47(1)	50(1)	-15(1)	37(1)	-26(1)
Cl(12)	40(1)	43(1)	55(1)	14(1)	24(1)	-2(1)
Nb(1)	15(1)	13(1)	19(1)	1(1)	9(1)	1(1)
Nb(2)	15(1)	12(1)	15(1)	1(1)	8(1)	1(1)
O(1)	18(1)	17(1)	22(1)	2(1)	9(1)	2(1)
S(1)	18(1)	15(1)	18(1)	0(1)	9(1)	1(1)
S(2)	30(1)	21(1)	21(1)	-5(1)	16(1)	-6(1)

Tabelle 6.174: Bindungslängen in  $[\text{TA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.391(5)	C(13)-S(1)	1.842(3)
C(1)-C(6)	1.405(5)	C(14)-Cl(12)	1.750(5)
C(1)-S(1)	1.765(3)	C(14)-Cl(11)	1.773(6)
C(2)-C(3)	1.385(5)	Cl(1)-Nb(1)	2.2844(8)
C(3)-C(4)	1.387(5)	Cl(2)-Nb(1)	2.3155(8)
C(4)-C(5)	1.388(5)	Cl(3)-Nb(1)	2.3471(9)
C(5)-C(6)	1.380(5)	Cl(4)-Nb(1)	2.3325(8)
C(6)-S(2)	1.765(3)	Cl(5)-Nb(1)	2.3205(8)
C(7)-C(8)	1.390(5)	Cl(6)-Nb(2)	2.3510(8)
C(7)-C(12)	1.395(4)	Cl(7)-Nb(2)	2.4803(8)
C(7)-S(2)	1.769(3)	Cl(7)-Nb(2)#1	2.7355(8)
C(8)-C(9)	1.381(5)	Cl(8)-Nb(2)	2.3472(8)
C(9)-C(10)	1.395(5)	Cl(9)-Nb(2)	2.3216(8)
C(10)-C(11)	1.383(5)	Nb(1)-O(1)	2.131(2)
C(11)-C(12)	1.388(5)	Nb(2)-O(1)	1.745(2)
C(12)-S(1)	1.758(3)	Nb(2)-Cl(7)#1	2.7355(8)
C(13)-Cl(10)	1.746(3)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x+1, -y-1, -z

Tabelle 6.175: Bindungswinkel in  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.7(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(4)	84.45(6)
C(2)-C(1)-S(1)	117.6(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	93.42(3)
C(6)-C(1)-S(1)	120.7(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(4)	170.47(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.3(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(4)	90.19(3)
C(2)-C(3)-C(4)	119.4(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(3)	83.58(6)
C(5)-C(4)-C(3)	121.0(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	96.69(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	88.22(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.9(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(3)	167.57(3)
C(5)-C(6)-S(2)	118.3(3)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	89.40(3)
C(1)-C(6)-S(2)	123.8(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(9)	101.25(8)
C(8)-C(7)-C(12)	118.0(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(8)	97.06(8)
C(8)-C(7)-S(2)	118.9(2)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(8)	90.81(3)
C(12)-C(7)-S(2)	123.1(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(6)	95.17(7)
C(9)-C(8)-C(7)	120.1(3)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(6)	90.56(3)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(3)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(6)	167.19(3)
C(11)-C(10)-C(9)	119.5(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)	94.11(7)
C(10)-C(11)-C(12)	118.8(3)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)	164.63(3)
C(11)-C(12)-C(7)	122.3(3)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)	87.94(3)
C(11)-C(12)-S(1)	115.8(2)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)	87.37(3)
C(7)-C(12)-S(1)	121.9(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)#1	172.33(8)
Cl(10)-C(13)-S(1)	110.29(18)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)#1	86.22(3)
Cl(12)-C(14)-Cl(11)	112.2(3)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)#1	84.45(3)
Nb(2)-Cl(7)-Nb(2)#1	101.59(3)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)#1	82.93(3)
O(1)-Nb(1)-Cl(1)	177.86(7)	Cl(7)-Nb(2)-Cl(7)#1	78.41(3)
O(1)-Nb(1)-Cl(2)	86.12(6)	Nb(2)-O(1)-Nb(1)	175.76(13)
Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	96.02(3)	C(12)-S(1)-C(1)	102.20(15)
O(1)-Nb(1)-Cl(5)	84.02(6)	C(12)-S(1)-C(13)	104.04(15)
Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	95.74(3)	C(1)-S(1)-C(13)	100.67(15)
Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	90.15(3)	C(6)-S(2)-C(7)	101.78(15)

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y-1, -z

6.4.3 [SeA–CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Tabelle 6.176: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>24</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 16.023(3) Å b = 11.051(2) Å    β = 116.98(1)° c = 17.932(8) Å
Zellvolumen	2835.4(15) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.261 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	4.517 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1832
Kristallgröße	0.20 · 0.15 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.84° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-20 ≤ h ≤ 20 -14 ≤ k ≤ 14 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	50025
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6481
R(int)	0.1312
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4295
Zahl der verfeinerten Parameter	280
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.4653 / 0.9151
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0789; 0.0438
wR (F <sup>2</sup> )	0.1026
Goodness-of-Fit (GooF)	0.994
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.165 / -1.407 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.177: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.2206(4)	-0.4165(5)	-0.3610(3)	20(1)
C(2)	4e	0.1741(4)	-0.5074(5)	-0.4183(3)	22(1)
C(3)	4e	0.0922(4)	-0.5554(5)	-0.4219(3)	25(1)
C(4)	4e	0.0568(4)	-0.5092(5)	-0.3700(3)	23(1)
C(5)	4e	0.1017(4)	-0.4155(5)	-0.3144(3)	23(1)
C(6)	4e	0.1843(4)	-0.3679(5)	-0.3096(3)	20(1)
C(7)	4e	0.2883(4)	-0.1456(5)	-0.2950(3)	21(1)
C(8)	4e	0.2850(4)	-0.0194(5)	-0.2875(3)	22(1)
C(9)	4e	0.3163(4)	0.0550(5)	-0.3318(3)	23(1)
C(10)	4e	0.3489(4)	0.0072(5)	-0.3849(3)	24(1)
C(11)	4e	0.3538(4)	-0.1176(5)	-0.3926(3)	22(1)
C(12)	4e	0.3238(4)	-0.1912(5)	-0.3467(3)	18(1)
C(13)	4e	0.4256(4)	-0.4036(5)	-0.2444(3)	24(1)
C(14)	4e	0.0900(6)	-0.3802(7)	-0.0429(5)	63(2)
Cl(1)	4e	-0.0317(1)	-0.1510(1)	-0.2958(1)	30(1)
Cl(2)	4e	-0.1800(1)	-0.2169(1)	-0.4943(1)	26(1)
Cl(3)	4e	-0.1476(1)	-0.4256(1)	-0.3524(1)	29(1)
Cl(4)	4e	-0.2079(1)	-0.2330(1)	-0.2486(1)	26(1)
Cl(5)	4e	-0.2519(1)	-0.0282(1)	-0.3932(1)	24(1)
Cl(6)	4e	-0.4456(1)	-0.3682(1)	-0.6164(1)	24(1)
Cl(7)	4e	-0.3920(1)	-0.5512(1)	-0.4514(1)	19(1)
Cl(8)	4e	-0.4574(1)	-0.3309(1)	-0.3616(1)	20(1)
Cl(9)	4e	-0.5207(1)	-0.1566(1)	-0.5292(1)	23(1)
Cl(10)	4e	0.4010(1)	-0.5438(1)	-0.2147(1)	27(1)
Cl(11)	4e	0.1381(2)	-0.2569(2)	-0.0721(1)	55(1)
Cl(12)	4e	0.0554(1)	-0.3444(2)	0.0333(1)	47(1)



Nb(1)	4e	-0.1821(1)	-0.2182(1)	-0.3652(1)	19(1)
Nb(2)	4e	-0.4373(1)	-0.3352(1)	-0.4836(1)	16(1)
O(1)	4e	-0.3230(3)	-0.2817(3)	-0.4356(2)	21(1)
Se(1)	4e	0.3329(1)	-0.3622(1)	-0.3603(1)	19(1)
Se(2)	4e	0.2448(1)	-0.2419(1)	-0.2305(1)	24(1)

Tabelle 6.178: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	30(3)	16(3)	14(3)	4(2)	11(2)	3(2)
C(2)	30(3)	19(3)	17(3)	1(2)	11(2)	1(2)
C(3)	24(3)	23(3)	21(3)	0(2)	5(2)	4(2)
C(4)	20(3)	19(3)	27(3)	6(2)	9(2)	0(2)
C(5)	24(3)	23(3)	23(3)	6(2)	11(3)	4(2)
C(6)	27(3)	14(3)	15(3)	3(2)	6(2)	4(2)
C(7)	26(3)	20(3)	18(3)	0(2)	9(2)	0(2)
C(8)	26(3)	24(3)	16(3)	-5(2)	10(2)	3(2)
C(9)	28(3)	20(3)	16(3)	-3(2)	7(2)	0(2)
C(10)	23(3)	25(3)	22(3)	1(2)	10(2)	-4(2)
C(11)	25(3)	20(3)	20(3)	-4(2)	10(2)	1(2)
C(12)	22(3)	14(3)	14(3)	0(2)	6(2)	3(2)
C(13)	31(3)	23(3)	21(3)	7(2)	15(3)	2(3)
C(14)	85(6)	45(5)	77(6)	-25(4)	51(5)	-8(4)
Cl(1)	24(1)	30(1)	34(1)	-4(1)	12(1)	-5(1)
Cl(2)	36(1)	22(1)	26(1)	-2(1)	21(1)	0(1)
Cl(3)	35(1)	16(1)	39(1)	2(1)	19(1)	5(1)
Cl(4)	36(1)	24(1)	22(1)	-1(1)	16(1)	-5(1)
Cl(5)	35(1)	17(1)	25(1)	-1(1)	16(1)	1(1)
Cl(6)	39(1)	20(1)	19(1)	0(1)	18(1)	2(1)
Cl(7)	23(1)	14(1)	20(1)	0(1)	9(1)	1(1)
Cl(8)	28(1)	18(1)	16(1)	0(1)	12(1)	0(1)
Cl(9)	34(1)	16(1)	21(1)	3(1)	13(1)	4(1)

Cl(10)	37(1)	22(1)	23(1)	6(1)	16(1)	1(1)
Cl(11)	80(1)	44(1)	50(1)	13(1)	36(1)	23(1)
Cl(12)	47(1)	45(1)	52(1)	-11(1)	24(1)	2(1)
Nb(1)	22(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	11(1)	-1(1)
Nb(2)	22(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
O(1)	28(2)	16(2)	21(2)	-1(2)	13(2)	-2(2)
Se(1)	25(1)	17(1)	18(1)	0(1)	12(1)	1(1)
Se(2)	36(1)	22(1)	19(1)	-4(1)	17(1)	-6(1)

Tabelle 6.179: Bindungslängen in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.390(7)	C(13)-Se(1)	1.989(5)
C(1)-C(6)	1.400(7)	C(14)-Cl(12)	1.734(8)
C(1)-Se(1)	1.892(6)	C(14)-Cl(11)	1.757(8)
C(2)-C(3)	1.390(8)	Cl(1)-Nb(1)	2.2821(15)
C(3)-C(4)	1.387(8)	Cl(2)-Nb(1)	2.3290(18)
C(4)-C(5)	1.392(7)	Cl(3)-Nb(1)	2.3442(15)
C(5)-C(6)	1.389(8)	Cl(4)-Nb(1)	2.3127(17)
C(6)-Se(2)	1.911(5)	Cl(5)-Nb(1)	2.3252(14)
C(7)-C(12)	1.383(8)	Cl(6)-Nb(2)	2.3531(17)
C(7)-C(8)	1.404(7)	Cl(7)-Nb(2)	2.4863(13)
C(7)-Se(2)	1.918(6)	Cl(7)-Nb(2)#1	2.7469(15)
C(8)-C(9)	1.385(8)	Cl(8)-Nb(2)	2.3496(16)
C(9)-C(10)	1.380(8)	Cl(9)-Nb(2)	2.3166(14)
C(10)-C(11)	1.392(7)	O(1)-Nb(2)	1.739(4)
C(11)-C(12)	1.388(8)	O(1)-Nb(1)	2.150(4)
C(12)-Se(1)	1.919(5)	Nb(2)-Cl(7)#1	2.7468(15)
C(13)-Cl(10)	1.740(5)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x-1, -y-1, -z-1

Tabelle 6.180: Bindungswinkel in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	121.4(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(5)	89.64(5)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.2(4)	O(1)-Nb(1)-Cl(2)	84.27(10)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.4(4)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	93.23(6)
C(3)-C(2)-C(1)	119.3(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(2)	170.75(6)
C(4)-C(3)-C(2)	119.5(5)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(2)	90.06(5)
C(3)-C(4)-C(5)	121.2(5)	O(1)-Nb(1)-Cl(3)	82.95(10)
C(6)-C(5)-C(4)	119.8(5)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	96.92(6)
C(5)-C(6)-C(1)	118.7(5)	Cl(4)-Nb(1)-Cl(3)	88.41(5)
C(5)-C(6)-Se(2)	118.3(4)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(3)	166.69(5)
C(1)-C(6)-Se(2)	123.0(4)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	89.76(5)
C(12)-C(7)-C(8)	118.1(5)	O(1)-Nb(2)-Cl(9)	101.36(12)
C(12)-C(7)-Se(2)	124.9(4)	O(1)-Nb(2)-Cl(8)	94.98(12)
C(8)-C(7)-Se(2)	117.0(4)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(8)	90.72(5)
C(9)-C(8)-C(7)	119.7(5)	O(1)-Nb(2)-Cl(6)	96.95(13)
C(10)-C(9)-C(8)	121.1(5)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(6)	90.82(5)
C(9)-C(10)-C(11)	120.3(5)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(6)	167.42(5)
C(12)-C(11)-C(10)	118.1(5)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)	94.50(12)
C(7)-C(12)-C(11)	122.8(5)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)	164.12(5)
C(7)-C(12)-Se(1)	121.4(4)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)	87.23(5)
C(11)-C(12)-Se(1)	115.8(4)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)	87.89(5)
Cl(10)-C(13)-Se(1)	111.1(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)#1	172.19(12)
Cl(12)-C(14)-Cl(11)	113.3(4)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)#1	86.21(5)
Nb(2)-Cl(7)-Nb(2)#1	102.09(5)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)#1	82.94(5)
Nb(2)-O(1)-Nb(1)	174.6(2)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)#1	84.71(5)
O(1)-Nb(1)-Cl(1)	177.50(11)	Cl(7)-Nb(2)-Cl(7)#1	77.91(5)
O(1)-Nb(1)-Cl(4)	86.51(10)	C(1)-Se(1)-C(12)	100.8(2)
Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	95.99(6)	C(1)-Se(1)-C(13)	101.2(2)
O(1)-Nb(1)-Cl(5)	83.79(10)	C(12)-Se(1)-C(13)	99.1(2)
Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	96.37(5)	C(6)-Se(2)-C(7)	99.1(2)

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y-1, -z

6.4.4 [SeA–CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Ta<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Tabelle 6.181: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub>[Ta<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>24</sub> Ta <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 16.068(3) Å b = 11.056(2) Å    β = 117.19(2)° c = 18.085(8) Å
Zellvolumen	2857.7(15) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.648 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	11.331 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2080
Kristallgröße	0.26 · 0.07 · 0.04 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.82° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-20 ≤ h ≤ 20 -14 ≤ k ≤ 13 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	33348
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6544
R(int)	0.1103
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4555
Zahl der verfeinerten Parameter	280
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.1566 / 0.6600
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0764; 0.0473
wR (F <sup>2</sup> )	0.1039
Goodness-of-Fit (Goof)	1.010
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.000 / -4.059 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.182: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.3215(9)	-0.3089(11)	-0.3460(7)	26(3)
C(2)	4e	0.3511(10)	-0.3830(11)	-0.3919(7)	29(4)
C(3)	4e	0.3480(9)	-0.5086(10)	-0.3829(7)	28(4)
C(4)	4e	0.3139(9)	-0.5536(11)	-0.3322(7)	29(4)
C(5)	4e	0.2819(10)	-0.4798(10)	-0.2880(8)	32(4)
C(6)	4e	0.2852(10)	-0.3534(11)	-0.2951(8)	32(4)
C(7)	4e	0.1836(10)	-0.1320(10)	-0.3093(7)	24(3)
C(8)	4e	0.1010(10)	-0.0835(10)	-0.3155(7)	27(4)
C(9)	4e	0.0565(11)	0.0102(11)	-0.3701(8)	34(4)
C(10)	4e	0.0912(11)	0.0563(11)	-0.4214(8)	29(4)
C(11)	4e	0.1737(10)	0.0079(11)	-0.4167(7)	30(4)
C(12)	4e	0.2193(10)	-0.0846(10)	-0.3609(7)	25(3)
C(13)	4e	0.4239(10)	-0.0970(11)	-0.2451(7)	31(4)
C(14)	4e	0.0915(16)	-0.1221(17)	-0.0462(13)	80(6)
Cl(1)	4e	-0.0353(3)	-0.3465(3)	-0.2965(2)	37(1)
Cl(2)	4e	-0.1811(3)	-0.2819(3)	-0.4938(2)	32(1)
Cl(3)	4e	-0.1478(3)	-0.0734(3)	-0.3518(2)	38(1)
Cl(4)	4e	-0.2087(3)	-0.2678(3)	-0.2492(2)	30(1)
Cl(5)	4e	-0.2531(3)	-0.4725(3)	-0.3939(2)	32(1)
Cl(6)	4e	-0.4476(3)	-0.1311(3)	-0.6149(2)	29(1)
Cl(7)	4e	-0.3923(2)	0.0508(2)	-0.4515(2)	23(1)
Cl(8)	4e	-0.4582(2)	-0.1682(2)	-0.3631(2)	24(1)
Cl(9)	4e	-0.5228(3)	-0.3424(2)	-0.5293(2)	29(1)
Cl(10)	4e	0.4020(3)	0.0447(3)	-0.2161(2)	38(1)
Cl(11)	4e	0.1410(4)	-0.2463(4)	-0.0713(3)	67(1)
Cl(12)	4e	0.0559(3)	-0.1556(4)	0.0305(3)	56(1)

Ta(1)	4e	-0.1864(1)	-0.2795(1)	-0.3671(1)	24(1)
Ta(2)	4e	-0.4395(1)	-0.1645(1)	-0.4839(1)	20(1)
O(1)	4e	-0.3241(6)	-0.2195(6)	-0.4351(5)	25(2)
Se(1)	4e	0.3310(1)	-0.1384(1)	-0.3601(1)	26(1)
Se(2)	4e	0.2434(1)	-0.2587(1)	-0.2313(1)	31(1)

Tabelle 6.183: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	29(10)	18(6)	27(6)	-3(5)	9(6)	0(6)
C(2)	42(10)	20(6)	23(6)	-1(5)	12(6)	-8(6)
C(3)	25(10)	16(6)	33(7)	-11(5)	6(6)	-1(6)
C(4)	37(10)	12(6)	30(7)	5(5)	8(6)	2(6)
C(5)	55(11)	9(6)	37(7)	3(5)	25(7)	-1(6)
C(6)	45(11)	17(6)	33(7)	1(5)	16(6)	1(6)
C(7)	25(10)	15(6)	29(6)	-3(5)	10(6)	5(6)
C(8)	30(11)	14(6)	38(7)	-5(5)	18(6)	-3(6)
C(9)	31(11)	21(7)	50(8)	-5(6)	18(7)	0(6)
C(10)	29(11)	18(6)	34(7)	-1(5)	10(6)	-5(7)
C(11)	39(11)	26(7)	19(6)	3(5)	9(6)	-2(7)
C(12)	40(10)	15(6)	23(6)	-2(5)	18(6)	-1(6)
C(13)	37(10)	22(7)	33(7)	-10(5)	14(6)	1(6)
C(14)	109(18)	55(12)	108(16)	35(11)	79(14)	11(12)
Cl(1)	34(3)	30(2)	48(2)	6(1)	18(2)	5(2)
Cl(2)	46(3)	24(2)	39(2)	4(1)	29(2)	2(2)
Cl(3)	47(3)	15(2)	58(2)	-4(1)	27(2)	-5(2)
Cl(4)	40(3)	26(2)	27(2)	2(1)	18(2)	5(2)
Cl(5)	49(3)	12(1)	38(2)	2(1)	23(2)	-2(1)
Cl(6)	46(3)	18(1)	28(2)	1(1)	22(1)	0(2)
Cl(7)	26(2)	12(1)	28(1)	0(1)	9(1)	0(1)
Cl(8)	34(2)	18(1)	24(1)	2(1)	18(1)	2(1)
Cl(9)	43(2)	11(1)	34(2)	-2(1)	20(2)	-3(1)

Cl(10)	58(3)	21(2)	40(2)	-6(1)	26(2)	1(2)
Cl(11)	94(4)	45(2)	67(3)	-11(2)	42(3)	-26(3)
Cl(12)	51(3)	44(2)	72(3)	14(2)	29(2)	-1(2)
Ta(1)	29(1)	13(1)	33(1)	2(1)	16(1)	2(1)
Ta(2)	29(1)	10(1)	24(1)	1(1)	14(1)	1(1)
O(1)	44(7)	12(4)	31(4)	5(3)	29(4)	6(4)
Se(1)	36(1)	15(1)	31(1)	1(1)	18(1)	0(1)
Se(2)	48(1)	20(1)	31(1)	5(1)	23(1)	7(1)

Tabelle 6.184: Bindungslängen in  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.39(2)	C(13)-Se(1)	1.982(12)
C(1)-C(2)	1.395(18)	C(14)-Cl(11)	1.75(2)
C(1)-Se(1)	1.917(12)	C(14)-Cl(12)	1.765(18)
C(2)-C(3)	1.402(16)	Cl(1)-Ta(1)	2.289(4)
C(3)-C(4)	1.359(18)	Cl(2)-Ta(1)	2.332(3)
C(4)-C(5)	1.395(18)	Cl(3)-Ta(1)	2.345(3)
C(5)-C(6)	1.407(16)	Cl(4)-Ta(1)	2.320(3)
C(6)-Se(2)	1.895(14)	Cl(5)-Ta(1)	2.337(3)
C(7)-C(8)	1.388(19)	Cl(6)-Ta(2)	2.342(3)
C(7)-C(12)	1.400(19)	Cl(7)-Ta(2)	2.486(3)
C(7)-Se(2)	1.907(12)	Cl(7)-Ta(2)#1	2.714(3)
C(8)-C(9)	1.383(17)	Cl(8)-Ta(2)	2.337(3)
C(9)-C(10)	1.38(2)	Cl(9)-Ta(2)	2.309(3)
C(10)-C(11)	1.40(2)	Ta(1)-O(1)	2.088(9)
C(11)-C(12)	1.388(16)	Ta(2)-O(1)	1.758(9)
C(12)-Se(1)	1.885(14)	Ta(2)-Cl(7)#1	2.714(3)
C(13)-Cl(10)	1.738(12)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x-1, -y, -z-1

Tabelle 6.185: Bindungswinkel in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	123.2(12)	O(1)-Ta(1)-Cl(5)	84.6(2)
C(6)-C(1)-Se(1)	121.4(10)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(5)	95.12(12)
C(2)-C(1)-Se(1)	115.4(10)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(5)	89.62(12)
C(1)-C(2)-C(3)	118.2(12)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(5)	90.26(11)
C(4)-C(3)-C(2)	119.2(12)	O(1)-Ta(1)-Cl(3)	85.0(2)
C(3)-C(4)-C(5)	122.8(11)	Cl(1)-Ta(1)-Cl(3)	95.32(13)
C(4)-C(5)-C(6)	119.2(13)	Cl(4)-Ta(1)-Cl(3)	88.92(12)
C(1)-C(6)-C(5)	117.3(13)	Cl(2)-Ta(1)-Cl(3)	90.01(12)
C(1)-C(6)-Se(2)	125.6(9)	Cl(5)-Ta(1)-Cl(3)	169.53(13)
C(5)-C(6)-Se(2)	117.0(11)	O(1)-Ta(2)-Cl(9)	101.0(3)
C(8)-C(7)-C(12)	118.0(11)	O(1)-Ta(2)-Cl(8)	94.6(3)
C(8)-C(7)-Se(2)	118.9(10)	Cl(9)-Ta(2)-Cl(8)	90.94(11)
C(12)-C(7)-Se(2)	123.1(11)	O(1)-Ta(2)-Cl(6)	96.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(13)	Cl(8)-Ta(2)-Cl(6)	167.63(12)
C(10)-C(9)-C(8)	121.4(15)	Cl(9)-Ta(2)-Cl(6)	91.12(11)
C(9)-C(10)-C(11)	118.8(12)	O(1)-Ta(2)-Cl(7)	94.2(3)
C(12)-C(11)-C(10)	119.8(13)	Cl(9)-Ta(2)-Cl(7)	164.72(12)
C(11)-C(12)-C(7)	121.3(13)	Cl(8)-Ta(2)-Cl(7)	87.24(10)
C(11)-C(12)-Se(1)	114.9(10)	Cl(6)-Ta(2)-Cl(7)	87.56(10)
C(7)-C(12)-Se(1)	123.8(9)	O(1)-Ta(2)-Cl(7)#1	172.2(3)
Cl(10)-C(13)-Se(1)	111.5(7)	Cl(9)-Ta(2)-Cl(7)#1	86.59(11)
Cl(11)-C(14)-Cl(12)	112.9(9)	Cl(8)-Ta(2)-Cl(7)#1	83.23(11)
Ta(2)-Cl(7)-Ta(2)#1	101.87(11)	Cl(6)-Ta(2)-Cl(7)#1	84.71(11)
O(1)-Ta(1)-Cl(1)	178.1(2)	Cl(7)-Ta(2)-Cl(7)#1	78.13(11)
O(1)-Ta(1)-Cl(4)	87.5(2)	Ta(2)-O(1)-Ta(1)	174.9(5)
Cl(1)-Ta(1)-Cl(4)	94.32(13)	C(12)-Se(1)-C(1)	100.2(6)
O(1)-Ta(1)-Cl(2)	86.0(2)	C(12)-Se(1)-C(13)	101.1(5)
Cl(1)-Ta(1)-Cl(2)	92.19(14)	C(1)-Se(1)-C(13)	98.9(5)
Cl(4)-Ta(1)-Cl(2)	173.47(12)	C(6)-Se(2)-C(7)	98.9(5)

Symmetrieoperator:

#1 -x-1, -y, -z-1



6.4.5 [SeA–CH<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Tabelle 6.186: Kristallographische Daten von [SeA–CH<sub>2</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>] · 2 CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>.

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>24</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 16.456(7) Å b = 11.569(3) Å    β = 118.18(3)° c = 18.526(8) Å
Zellvolumen	3108.7(2) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 3.203 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	18.513 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2696
Kristallgröße	0.20 · 0.20 · 0.01 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.04° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-21 ≤ h ≤ 21 -12 ≤ k ≤ 14 -24 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	19499
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	7068
R(int)	0.1086
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	5146
Zahl der verfeinerten Parameter	280
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.1192 / 0.8365
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0934; 0.0684
wR (F <sup>2</sup> )	0.1851
Goodness-of-Fit (GooF)	1.005
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.889 / -2.432 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.187: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	2793(8)	-4120(9)	-1402(6)	18(2)
C(2)	4e	3222(8)	-4992(8)	-0840(6)	21(2)
C(3)	4e	4015(8)	-5459(9)	-0784(7)	25(2)
C(4)	4e	4373(8)	-5046(10)	-1283(7)	25(2)
C(5)	4e	3928(8)	-4129(9)	-1836(7)	24(2)
C(6)	4e	3137(8)	-3673(8)	-1888(6)	18(2)
C(7)	4e	2147(8)	-1543(9)	-2040(7)	19(2)
C(8)	4e	2182(8)	-0333(9)	-2095(7)	22(2)
C(9)	4e	1882(9)	0377(9)	-1672(6)	27(3)
C(10)	4e	1532(8)	-0076(9)	-1180(6)	24(2)
C(11)	4e	1468(8)	-1242(9)	-1123(7)	22(2)
C(12)	4e	1778(8)	-1969(9)	-1552(7)	22(2)
C(13)	4e	0779(8)	-3968(9)	-2580(7)	24(2)
C(14)	4e	-4041(14)	-6234(13)	-5463(11)	61(5)
Br(1)	4e	-4754(1)	-3500(1)	-7031(1)	30(1)
Br(2)	4e	-3000(1)	-2601(1)	-7594(1)	26(1)
Br(3)	4e	-3569(1)	-0658(1)	-6486(1)	27(1)
Br(4)	4e	-3107(1)	-2756(1)	-4972(1)	25(1)
Br(5)	4e	-2427(1)	-4700(1)	-6056(1)	22(1)
Br(6)	4e	-0476(1)	-1667(1)	-6466(1)	19(1)
Br(7)	4e	-1141(1)	0546(1)	-5519(1)	18(1)
Br(8)	4e	-0564(1)	-1339(1)	-3817(1)	23(1)
Br(9)	4e	0204(1)	-3474(1)	-4736(1)	22(1)
Br(10)	4e	0976(1)	-5480(1)	-2871(1)	24(1)
Br(11)	4e	-3499(1)	-7525(1)	-5727(1)	50(1)
Br(12)	4e	-4528(1)	-6613(1)	-4739(1)	49(1)

Nb(1)	4e	-0660(1)	-1639(1)	-5194(1)	15(1)
Nb(2)	4e	-3175(1)	-2775(1)	-6344(1)	18(1)
O(1)	4e	-1795(5)	-2151(6)	-5690(4)	20(2)
Se(1)	4e	1671(1)	-3593(1)	-1437(1)	19(1)
Se(2)	4e	2562(1)	-2446(1)	-2658(1)	24(1)

Tabelle 6.188: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	30(6)	11(5)	17(5)	-5(4)	14(5)	-5(4)
C(2)	31(6)	5(4)	21(5)	1(4)	9(5)	-5(4)
C(3)	29(6)	6(5)	34(6)	-1(4)	12(5)	-1(4)
C(4)	25(6)	21(5)	31(6)	-1(5)	14(5)	2(5)
C(5)	34(7)	17(5)	31(6)	3(5)	23(6)	-7(5)
C(6)	25(6)	9(4)	19(5)	-3(4)	11(4)	-2(4)
C(7)	27(6)	14(5)	21(5)	0(4)	15(5)	0(4)
C(8)	31(6)	14(5)	22(6)	2(4)	13(5)	-4(4)
C(9)	49(8)	7(5)	18(5)	0(4)	10(5)	2(5)
C(10)	35(7)	19(5)	17(5)	-8(4)	13(5)	2(5)
C(11)	30(6)	17(5)	25(6)	-1(4)	18(5)	-7(5)
C(12)	34(7)	15(5)	18(5)	1(4)	13(5)	-1(5)
C(13)	38(7)	11(5)	25(6)	-3(4)	17(5)	0(5)
C(14)	105(15)	28(7)	87(13)	23(8)	76(12)	12(8)
Br(1)	28(1)	26(1)	34(1)	-3(1)	14(1)	-7(1)
Br(2)	40(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	18(1)	-5(1)
Br(3)	32(1)	14(1)	39(1)	3(1)	19(1)	4(1)
Br(4)	38(1)	21(1)	27(1)	-1(1)	24(1)	1(1)
Br(5)	36(1)	12(1)	26(1)	1(1)	21(1)	1(1)
Br(6)	31(1)	16(1)	18(1)	-1(1)	16(1)	0(1)
Br(7)	25(1)	10(1)	20(1)	0(1)	12(1)	1(1)
Br(8)	40(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	21(1)	2(1)
Br(9)	36(1)	11(1)	21(1)	2(1)	16(1)	4(1)

Br(10)	40(1)	17(1)	24(1)	-3(1)	22(1)	0(1)
Br(11)	80(1)	39(1)	40(1)	-11(1)	37(1)	-19(1)
Br(12)	57(1)	37(1)	69(1)	14(1)	42(1)	2(1)
Nb(1)	24(1)	10(1)	16(1)	-1(1)	13(1)	0(1)
Nb(2)	26(1)	12(1)	20(1)	0(1)	14(1)	-1(1)
O(1)	34(5)	12(3)	21(4)	1(3)	19(4)	5(3)
Se(1)	29(1)	13(1)	21(1)	0(1)	17(1)	0(1)
Se(2)	41(1)	20(1)	22(1)	5(1)	23(1)	4(1)

Tabelle 6.189: Bindungslängen in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(6)	1.372(14)	C(13)-Se(1)	1.972(11)
C(1)-C(2)	1.381(15)	C(14)-Br(12)	1.909(14)
C(1)-Se(1)	1.916(11)	C(14)-Br(11)	1.918(15)
C(2)-C(3)	1.371(16)	Br(1)-Nb(2)	2.4390(15)
C(3)-C(4)	1.394(16)	Br(2)-Nb(2)	2.4733(14)
C(4)-C(5)	1.415(16)	Br(3)-Nb(2)	2.5145(14)
C(5)-C(6)	1.365(15)	Br(4)-Nb(2)	2.4906(14)
C(6)-Se(2)	1.916(10)	Br(5)-Nb(2)	2.4780(14)
C(7)-C(12)	1.397(15)	Br(6)-Nb(1)	2.5145(13)
C(7)-C(8)	1.406(14)	Br(7)-Nb(1)	2.6331(13)
C(7)-Se(2)	1.899(10)	Br(7)-Nb(1)#1	2.9032(14)
C(8)-C(9)	1.379(16)	Br(8)-Nb(1)	2.5049(13)
C(9)-C(10)	1.389(16)	Br(9)-Nb(1)	2.4716(13)
C(10)-C(11)	1.360(15)	Nb(1)-O(1)	1.750(8)
C(11)-C(12)	1.408(15)	Nb(1)-Br(7)#1	2.9033(14)
C(12)-Se(1)	1.909(11)	Nb(2)-O(1)	2.133(8)
C(13)-Br(10)	1.904(10)		

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x, -y, -z-1

Tabelle 6.190: Bindungswinkel in  $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Br}_2$ .

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(6)-C(1)-C(2)	123.3(10)	O(1)-Nb(1)-Br(7)	94.2(2)
C(6)-C(1)-Se(1)	123.3(8)	Br(9)-Nb(1)-Br(7)	164.90(5)
C(2)-C(1)-Se(1)	113.5(8)	Br(8)-Nb(1)-Br(7)	88.13(4)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(10)	Br(6)-Nb(1)-Br(7)	87.35(4)
C(2)-C(3)-C(4)	120.1(10)	O(1)-Nb(1)-Br(7)#1	173.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.0(11)	Br(9)-Nb(1)-Br(7)#1	85.39(4)
C(6)-C(5)-C(4)	119.4(10)	Br(8)-Nb(1)-Br(7)#1	85.21(4)
C(5)-C(6)-C(1)	118.9(10)	Br(6)-Nb(1)-Br(7)#1	83.28(4)
C(5)-C(6)-Se(2)	117.3(8)	Br(7)-Nb(1)-Br(7)#1	79.52(4)
C(1)-C(6)-Se(2)	123.8(8)	O(1)-Nb(2)-Br(1)	177.30(19)
C(12)-C(7)-C(8)	116.3(10)	O(1)-Nb(2)-Br(2)	86.60(19)
C(12)-C(7)-Se(2)	125.9(8)	Br(1)-Nb(2)-Br(2)	96.10(5)
C(8)-C(7)-Se(2)	117.7(8)	O(1)-Nb(2)-Br(5)	83.91(19)
C(9)-C(8)-C(7)	120.9(10)	Br(1)-Nb(2)-Br(5)	95.84(5)
C(8)-C(9)-C(10)	121.2(10)	Br(2)-Nb(2)-Br(5)	90.54(5)
C(11)-C(10)-C(9)	119.8(10)	O(1)-Nb(2)-Br(4)	83.93(19)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(10)	Br(1)-Nb(2)-Br(4)	93.39(5)
C(7)-C(12)-C(11)	122.6(10)	Br(2)-Nb(2)-Br(4)	170.30(6)
C(7)-C(12)-Se(1)	120.7(8)	Br(5)-Nb(2)-Br(4)	90.52(5)
C(11)-C(12)-Se(1)	116.7(8)	O(1)-Nb(2)-Br(3)	83.27(19)
Br(10)-C(13)-Se(1)	111.5(6)	Br(1)-Nb(2)-Br(3)	97.02(5)
Br(12)-C(14)-Br(11)	113.6(7)	Br(2)-Nb(2)-Br(3)	87.76(5)
Nb(1)-Br(7)-Nb(1)#1	100.48(4)	Br(5)-Nb(2)-Br(3)	167.14(6)
O(1)-Nb(1)-Br(9)	100.8(2)	Br(4)-Nb(2)-Br(3)	89.06(5)
O(1)-Nb(1)-Br(8)	96.9(2)	Nb(1)-O(1)-Nb(2)	177.5(4)
Br(9)-Nb(1)-Br(8)	91.16(4)	C(12)-Se(1)-C(1)	100.3(5)
O(1)-Nb(1)-Br(6)	94.3(2)	C(12)-Se(1)-C(13)	99.1(5)
Br(9)-Nb(1)-Br(6)	90.38(4)	C(1)-Se(1)-C(13)	100.6(5)
Br(8)-Nb(1)-Br(6)	168.23(6)	C(7)-Se(2)-C(6)	98.7(4)

Symmetrieoperator:

#1 -x, -y, -z-1

6.4.6 [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>]Tabelle 6.191: Kristallographische Daten von [TA–CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>].

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>22</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Gitterkonstanten	a = 11.229(2) Å b = 15.488(4) Å    β = 124.93(1)° c = 18.388(3) Å
Zellvolumen	2621.61(9) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	4, 2.080 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	2.162 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1584
Kristallgröße	0.17 · 0.12 · 0.06 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.96° ≤ θ ≤ 27.48°
Erfasster hkl-Bereich	-12 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 18 -23 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	20063
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5993
R(int)	0.0470
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4629
Zahl der verfeinerten Parameter	262
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.7048 / 0.8812
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0566; 0.0353
wR (F <sup>2</sup> )	0.0768
Goodness-of-Fit (Goof)	1.061
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0,646 / -0.994 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.192: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	4e	0.0045(3)	-0.2859(2)	0.4436(2)	21(1)
C(2)	4e	0.0818(4)	-0.2955(2)	0.5352(2)	27(1)
C(3)	4e	0.0066(4)	-0.3150(3)	0.5714(2)	32(1)
C(4)	4e	-0.1435(4)	-0.3258(3)	0.5168(3)	31(1)
C(5)	4e	-0.2192(4)	-0.3175(2)	0.4258(2)	27(1)
C(6)	4e	-0.1460(4)	-0.2969(2)	0.3875(2)	21(1)
C(7)	4e	-0.1358(3)	-0.3168(2)	0.2421(2)	20(1)
C(8)	4e	-0.1982(4)	-0.3524(2)	0.1583(2)	26(1)
C(9)	4e	-0.1127(4)	-0.3799(3)	0.1310(3)	34(1)
C(10)	4e	0.0384(4)	-0.3749(3)	0.1880(3)	34(1)
C(11)	4e	0.1036(4)	-0.3397(3)	0.2714(2)	30(1)
C(12)	4e	0.0156(4)	-0.3092(2)	0.2967(2)	22(1)
C(13)	4e	0.0546(4)	-0.1433(2)	0.3703(2)	23(1)
Cl(1)	4e	-0.4902(1)	-0.0322(1)	0.4219(1)	48(1)
Cl(2)	4e	-0.7410(1)	-0.0112(1)	0.2007(1)	28(1)
Cl(3)	4e	-0.4297(1)	0.0928(1)	0.2918(1)	34(1)
Cl(4)	4e	-0.2508(1)	-0.0858(1)	0.3761(1)	27(1)
Cl(5)	4e	-0.5610(1)	-0.1937(1)	0.2771(1)	33(1)
Cl(6)	4e	-0.7573(1)	-0.0533(1)	0.-131(1)	22(1)
Cl(7)	4e	-0.4845(1)	0.0796(1)	0.0659(1)	19(1)
Cl(8)	4e	-0.2544(1)	-0.0832(1)	0.1580(1)	23(1)
Cl(9)	4e	-0.5330(1)	-0.2252(1)	0.0654(1)	26(1)
Cl(10)	4e	0.1317(1)	-0.1095(1)	0.3148(1)	32(1)
Cl(11)	4e	0.1278(1)	-0.0878(1)	0.4708(1)	32(1)
Nb(1)	4e	-0.4977(1)	-0.0477(1)	0.2965(1)	18(1)
Nb(2)	4e	-0.5072(1)	-0.0770(1)	0.0852(1)	17(1)
O(1)	4e	-0.5012(2)	-0.0658(2)	0.1819(1)	22(1)
S(1)	4e	0.1054(1)	-0.2581(1)	0.4008(1)	22(1)
S(2)	4e	-0.2514(1)	-0.2825(1)	0.2718(1)	21(1)

Tabelle 6.193: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA-CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	23(2)	22(2)	20(2)	5(2)	13(1)	7(2)
C(2)	29(2)	27(2)	19(2)	2(2)	11(2)	8(2)
C(3)	46(2)	31(2)	21(2)	6(2)	21(2)	11(2)
C(4)	43(2)	26(2)	38(2)	6(2)	31(2)	2(2)
C(5)	30(2)	22(2)	33(2)	2(2)	21(2)	0(2)
C(6)	24(2)	17(2)	22(2)	4(1)	14(2)	2(2)
C(7)	22(2)	15(2)	21(2)	4(1)	11(1)	2(1)
C(8)	29(2)	22(2)	23(2)	-3(2)	11(2)	-2(2)
C(9)	48(2)	25(2)	27(2)	-2(2)	21(2)	5(2)
C(10)	44(2)	34(2)	32(2)	3(2)	27(2)	11(2)
C(11)	26(2)	36(2)	28(2)	8(2)	16(2)	11(2)
C(12)	25(2)	23(2)	17(2)	5(2)	11(1)	5(2)
C(13)	20(2)	25(2)	21(2)	-2(2)	10(1)	-5(2)
Cl(1)	41(1)	85(1)	27(1)	-15(1)	24(1)	-4(1)
Cl(2)	19(1)	27(1)	34(1)	-2(1)	13(1)	0(1)
Cl(3)	26(1)	21(1)	41(1)	-2(1)	11(1)	-2(1)
Cl(4)	22(1)	31(1)	23(1)	-1(1)	10(1)	5(1)
Cl(5)	36(1)	22(1)	38(1)	4(1)	20(1)	-1(1)
Cl(6)	16(1)	25(1)	21(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
Cl(7)	19(1)	22(1)	16(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
Cl(8)	16(1)	32(1)	18(1)	3(1)	7(1)	1(1)
Cl(9)	23(1)	21(1)	24(1)	2(1)	7(1)	1(1)
Cl(10)	32(1)	37(1)	33(1)	0(1)	22(1)	-8(1)
Cl(11)	34(1)	33(1)	24(1)	-8(1)	13(1)	-10(1)
Nb(1)	18(1)	20(1)	16(1)	-2(1)	10(1)	0(1)
Nb(2)	15(1)	22(1)	13(1)	1(1)	7(1)	-1(1)
O(1)	21(1)	27(1)	17(1)	1(1)	11(1)	-1(1)
S(1)	16(1)	29(1)	17(1)	2(1)	7(1)	3(1)
S(2)	17(1)	24(1)	19(1)	2(1)	9(1)	0(1)



Tabelle 6.194: Bindungslängen in [TA-CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.393(5)	C(13)-Cl(10)	1.754(3)
C(1)-C(6)	1.397(5)	C(13)-Cl(11)	1.758(3)
C(1)-S(1)	1.763(3)	C(13)-S(1)	1.853(4)
C(2)-C(3)	1.375(5)	Cl(1)-Nb(1)	2.2707(10)
C(3)-C(4)	1.393(5)	Cl(2)-Nb(1)	2.3186(9)
C(4)-C(5)	1.383(5)	Cl(3)-Nb(1)	2.3243(10)
C(5)-C(6)	1.391(5)	Cl(4)-Nb(1)	2.3509(9)
C(6)-S(2)	1.758(3)	Cl(5)-Nb(1)	2.3358(10)
C(7)-C(8)	1.390(5)	Cl(6)-Nb(2)	2.3398(8)
C(7)-C(12)	1.398(5)	Cl(7)-Nb(2)	2.4849(9)
C(7)-S(2)	1.754(3)	Cl(7)-Nb(2)#1	2.7253(8)
C(8)-C(9)	1.381(5)	Cl(8)-Nb(2)	2.3469(8)
C(9)-C(10)	1.394(6)	Cl(9)-Nb(2)	2.3171(9)
C(10)-C(11)	1.379(5)	Nb(2)-O(1)	1.750(2)
C(11)-C(12)	1.394(5)	Nb(2)-Cl(7)#1	2.7254(8)
C(12)-S(1)	1.759(3)	Nb(1)-O(1)	2.104(2)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 1.00 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x-1, -y, -z

Tabelle 6.195: Bindungswinkel in [TA-CHCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>18</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.2(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)	95.80(8)
C(2)-C(1)-S(1)	116.8(3)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)	163.47(3)
C(6)-C(1)-S(1)	121.0(3)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)	84.98(3)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(3)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)	86.14(3)
C(2)-C(3)-C(4)	120.2(3)	O(1)-Nb(2)-Cl(7)#1	175.18(8)
C(5)-C(4)-C(3)	120.8(3)	Cl(9)-Nb(2)-Cl(7)#1	84.10(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.2(3)	Cl(6)-Nb(2)-Cl(7)#1	83.71(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.0(3)	Cl(8)-Nb(2)-Cl(7)#1	84.55(3)
C(5)-C(6)-S(2)	117.3(3)	Cl(7)-Nb(2)-Cl(7)#1	79.38(3)
C(1)-C(6)-S(2)	124.7(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(1)	178.22(7)
C(8)-C(7)-C(12)	117.6(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(2)	86.21(6)
C(8)-C(7)-S(2)	118.2(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(2)	95.01(4)
C(12)-C(7)-S(2)	124.2(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(3)	84.59(7)
C(9)-C(8)-C(7)	120.7(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(3)	96.68(4)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(4)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(3)	90.74(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.0(4)	O(1)-Nb(1)-Cl(5)	83.62(7)
C(10)-C(11)-C(12)	118.6(3)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(5)	95.08(4)
C(11)-C(12)-C(7)	122.3(3)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(5)	89.82(3)
C(11)-C(12)-S(1)	116.2(3)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(5)	168.13(4)
C(7)-C(12)-S(1)	121.5(3)	O(1)-Nb(1)-Cl(4)	85.93(6)
Cl(10)-C(13)-Cl(11)	112.09(19)	Cl(1)-Nb(1)-Cl(4)	92.86(4)
Cl(10)-C(13)-S(1)	107.09(18)	Cl(2)-Nb(1)-Cl(4)	172.11(3)
Cl(11)-C(13)-S(1)	105.85(18)	Cl(3)-Nb(1)-Cl(4)	87.86(3)
Nb(2)-Cl(7)-Nb(2)#1	100.62(3)	Cl(5)-Nb(1)-Cl(4)	89.97(3)
O(1)-Nb(2)-Cl(9)	100.72(8)	Nb(2)-O(1)-Nb(1)	177.81(14)
O(1)-Nb(2)-Cl(6)	95.72(7)	C(12)-S(1)-C(1)	105.10(17)
Cl(9)-Nb(2)-Cl(6)	92.73(3)	C(12)-S(1)-C(13)	102.51(16)
O(1)-Nb(2)-Cl(8)	95.39(7)	C(1)-S(1)-C(13)	101.81(16)
Cl(9)-Nb(2)-Cl(8)	92.87(3)	C(7)-S(2)-C(6)	103.46(16)
Cl(6)-Nb(2)-Cl(8)	166.41(3)		

Symmetrieoperator:

#1 -x-1, -y, -z

6.4.7 [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>]Tabelle 6.196: Kristallographische Daten von [TA–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>].

Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>20</sub> Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, <i>P</i> $\bar{1}$ (No. 2)
Gitterkonstanten	a = 10.053(5) Å    α = 95.12(3)° b = 10.127(5) Å    β = 103.56(3)° c = 15.151(6) Å    γ = 106.46(2)°
Zellvolumen	1417.83(11) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.917 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Absorptionskoeffizient μ	15.055 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1136
Kristallgröße	0.12 · 0.04 · 0.01 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.74° ≤ θ ≤ 27.50°
Erfasster hkl-Bereich	-13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	33119
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	6489
R(int)	0.0892
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	4336
Zahl der verfeinerten Parameter	262
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.2653 / 0.9285
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0325; 0.0283
wR (F <sup>2</sup> )	0.0652
Goodness-of-Fit (GooF)	0.998
Restelektronendichte (max./min. ρ)	1.280 / -1.114 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.197: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	2i	0.8816(6)	0.6654(6)	0.1019(4)	20(1)
C(2)	2i	0.7537(6)	0.6439(6)	0.0365(4)	20(1)
C(3)	2i	0.7545(7)	0.6402(6)	-0.0555(4)	25(2)
C(4)	2i	0.8821(7)	0.6557(6)	-0.0789(4)	26(2)
C(5)	2i	1.0091(7)	0.6767(6)	-0.0125(4)	21(2)
C(6)	2i	1.0121(6)	0.6835(6)	0.0803(4)	19(1)
C(7)	2i	1.1350(7)	0.6217(6)	0.2471(4)	21(1)
C(8)	2i	1.2386(7)	0.5701(6)	0.2963(4)	25(2)
C(9)	2i	1.2100(7)	0.4943(6)	0.3660(4)	27(2)
C(10)	2i	1.0780(7)	0.4676(6)	0.3842(4)	26(2)
C(11)	2i	0.9747(7)	0.5182(6)	0.3365(4)	23(2)
C(12)	2i	1.0051(6)	0.5982(6)	0.2693(4)	19(1)
C(13)	2i	0.9646(7)	0.8595(6)	0.2611(4)	22(2)
C(14)	2i	1.0183(7)	0.8922(7)	0.3653(4)	31(2)
Br(1)	2i	0.4380(1)	0.2848(1)	0.4961(1)	26(1)
Br(2)	2i	0.4206(1)	-0.0470(1)	0.3708(1)	26(1)
Br(3)	2i	0.2486(1)	0.1640(1)	0.2521(1)	26(1)
Br(4)	2i	0.5688(1)	0.4434(1)	0.3155(1)	23(1)
Br(5)	2i	0.7487(1)	0.2282(1)	0.4342(1)	25(1)
Br(6)	2i	0.5722(1)	-0.1558(1)	0.1679(1)	23(1)
Br(7)	2i	0.3378(1)	0.0005(1)	0.0285(1)	20(1)
Br(8)	2i	0.6255(1)	0.3164(1)	0.0806(1)	23(1)
Br(9)	2i	0.8637(1)	0.1636(1)	0.2094(1)	24(1)
Br(10)	2i	0.8603(1)	0.8280(1)	0.4207(1)	40(1)
Nb(1)	2i	0.4941(1)	0.2028(1)	0.3570(1)	18(1)
Nb(2)	2i	0.5990(1)	0.0890(1)	0.1399(1)	18(1)
O(1)	2i	0.5448(4)	0.1389(4)	0.2364(2)	20(1)
S(1)	2i	0.8745(2)	0.6745(2)	0.2184(1)	19(1)
S(2)	2i	1.1801(2)	0.7176(2)	0.1599(1)	27(1)

Tabelle 6.198: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	20(4)	18(3)	14(3)	-1(2)	6(3)	-5(3)
C(2)	18(3)	13(3)	25(3)	-2(3)	8(3)	-2(3)
C(3)	26(4)	23(4)	18(3)	0(3)	1(3)	3(3)
C(4)	38(4)	20(3)	17(3)	3(3)	8(3)	6(3)
C(5)	25(4)	24(3)	18(3)	2(3)	12(3)	9(3)
C(6)	26(4)	11(3)	21(3)	2(2)	11(3)	5(3)
C(7)	19(4)	19(3)	17(3)	0(3)	-4(3)	2(3)
C(8)	21(4)	24(4)	24(3)	-5(3)	5(3)	2(3)
C(9)	32(4)	22(4)	21(3)	-3(3)	-3(3)	9(3)
C(10)	34(4)	18(3)	19(3)	1(3)	5(3)	1(3)
C(11)	25(4)	15(3)	22(3)	1(3)	5(3)	-1(3)
C(12)	16(3)	15(3)	21(3)	-3(3)	5(3)	-1(3)
C(13)	24(4)	13(3)	25(3)	-2(3)	12(3)	-1(3)
C(14)	28(4)	31(4)	28(4)	-2(3)	12(3)	-3(3)
Br(1)	30(1)	30(1)	19(1)	2(1)	11(1)	9(1)
Br(2)	34(1)	19(1)	21(1)	4(1)	7(1)	2(1)
Br(3)	19(1)	27(1)	26(1)	6(1)	3(1)	1(1)
Br(4)	25(1)	17(1)	27(1)	2(1)	11(1)	2(1)
Br(5)	21(1)	32(1)	20(1)	1(1)	3(1)	5(1)
Br(6)	25(1)	18(1)	24(1)	3(1)	9(1)	3(1)
Br(7)	19(1)	22(1)	17(1)	0(1)	7(1)	2(1)
Br(8)	27(1)	18(1)	24(1)	3(1)	9(1)	3(1)
Br(9)	19(1)	23(1)	25(1)	1(1)	5(1)	1(1)
Br(10)	38(1)	42(1)	31(1)	-8(1)	21(1)	-7(1)
Nb(1)	19(1)	18(1)	15(1)	1(1)	6(1)	2(1)
Nb(2)	19(1)	17(1)	16(1)	1(1)	6(1)	2(1)
O(1)	18(2)	18(2)	19(2)	1(2)	3(2)	4(2)
S(1)	19(1)	19(1)	17(1)	2(1)	6(1)	2(1)
S(2)	19(1)	34(1)	23(1)	4(1)	8(1)	0(1)

Tabelle 6.199: Bindungslängen in [TA-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
C(1)-C(2)	1.374(8)	C(13)-C(14)	1.517(8)
C(1)-C(6)	1.392(8)	C(13)-S(1)	1.816(5)
C(1)-S(1)	1.778(5)	C(14)-Br(10)	1.945(6)
C(2)-C(3)	1.393(7)	Br(1)-Nb(1)	2.4419(7)
C(3)-C(4)	1.379(8)	Br(2)-Nb(1)	2.4687(8)
C(4)-C(5)	1.376(9)	Br(3)-Nb(1)	2.5035(9)
C(5)-C(6)	1.394(7)	Br(4)-Nb(1)	2.5210(8)
C(6)-S(2)	1.751(6)	Br(5)-Nb(1)	2.4815(9)
C(7)-C(12)	1.385(8)	Br(6)-Nb(2)	2.5019(8)
C(7)-C(8)	1.388(9)	Br(7)-Nb(2)	2.6203(8)
C(7)-S(2)	1.776(6)	Br(7)-Nb(2)#1	2.8998(7)
C(8)-C(9)	1.396(8)	Br(8)-Nb(2)	2.5138(8)
C(9)-C(10)	1.376(8)	Br(9)-Nb(2)	2.4824(8)
C(10)-C(11)	1.370(9)	Nb(1)-O(1)	2.104(3)
C(11)-C(12)	1.394(8)	Nb(2)-O(1)	1.756(3)
C(12)-S(1)	1.766(7)	Nb(2)-Br(7)#1	2.8998(7)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C-H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å bzw. 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator: #1 -x+1, -y, -z

Tabelle 6.200: Bindungswinkel in [TA-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br]<sub>2</sub>[Nb<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>18</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(6)	122.8(5)	O(1)-Nb(1)-Br(3)	84.78(11)
C(2)-C(1)-S(1)	116.5(4)	Br(1)-Nb(1)-Br(3)	95.32(3)
C(6)-C(1)-S(1)	120.6(5)	Br(2)-Nb(1)-Br(3)	88.83(3)
C(1)-C(2)-C(3)	118.7(5)	Br(5)-Nb(1)-Br(3)	169.30(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.6(6)	O(1)-Nb(1)-Br(4)	84.61(10)
C(5)-C(4)-C(3)	120.9(5)	Br(1)-Nb(1)-Br(4)	93.52(3)

C(4)-C(5)-C(6)	120.7(6)	Br(2)-Nb(1)-Br(4)	170.32(3)
C(1)-C(6)-C(5)	117.2(6)	Br(5)-Nb(1)-Br(4)	90.71(3)
C(1)-C(6)-S(2)	125.5(4)	Br(3)-Nb(1)-Br(4)	88.04(3)
C(5)-C(6)-S(2)	117.3(4)	O(1)-Nb(2)-Br(9)	99.45(13)
C(12)-C(7)-C(8)	119.0(5)	O(1)-Nb(2)-Br(6)	95.00(13)
C(12)-C(7)-S(2)	124.0(5)	Br(9)-Nb(2)-Br(6)	91.94(3)
C(8)-C(7)-S(2)	117.1(5)	O(1)-Nb(2)-Br(8)	95.76(13)
C(7)-C(8)-C(9)	119.8(6)	Br(9)-Nb(2)-Br(8)	89.56(3)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(7)	Br(6)-Nb(2)-Br(8)	168.74(3)
C(11)-C(10)-C(9)	120.8(6)	O(1)-Nb(2)-Br(7)	94.69(13)
C(10)-C(11)-C(12)	119.1(6)	Br(9)-Nb(2)-Br(7)	165.69(3)
C(7)-C(12)-C(11)	121.1(6)	Br(6)-Nb(2)-Br(7)	88.99(3)
C(7)-C(12)-S(1)	122.0(5)	Br(8)-Nb(2)-Br(7)	86.84(3)
C(11)-C(12)-S(1)	116.8(5)	O(1)-Nb(2)-Br(7)#1	174.98(13)
C(14)-C(13)-S(1)	112.6(4)	Br(9)-Nb(2)-Br(7)#1	85.56(2)
C(13)-C(14)-Br(10)	110.8(4)	Br(6)-Nb(2)-Br(7)#1	85.10(2)
Nb(2)-Br(7)-Nb(2)#1	99.71(2)	Br(8)-Nb(2)-Br(7)#1	83.89(2)
O(1)-Nb(1)-Br(1)	178.13(11)	Br(7)-Nb(2)-Br(7)#1	80.29(2)
O(1)-Nb(1)-Br(2)	85.99(10)	Nb(2)-O(1)-Nb(1)	176.3(2)
Br(1)-Nb(1)-Br(2)	95.89(3)	C(12)-S(1)-C(1)	103.4(3)
O(1)-Nb(1)-Br(5)	84.52(11)	C(12)-S(1)-C(13)	102.7(3)
Br(1)-Nb(1)-Br(5)	95.36(3)	C(1)-S(1)-C(13)	100.7(2)
Br(2)-Nb(1)-Br(5)	90.67(3)	C(6)-S(2)-C(7)	102.4(3)

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y, -z

## 6.5 Chalkogenanthrene und WOCl<sub>4</sub>

### 6.5.1 (TA)[WOCl<sub>4</sub>]

Tabelle 6.201: Kristallographische Daten von (TA)[WOCl<sub>4</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> WOS <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/m (No. 12)
Gitterkonstanten	a = 11.889(7) Å b = 17.103(1) Å    β = 93.62(5)° c = 3.868(3) Å
Zellvolumen	784.94(10) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.361 $\frac{g}{cm^3}$
Absorptionskoeffizient μ	8.294 mm <sup>-1</sup>
F(000)	524
Kristallgröße	0.05 · 0.04 · 0.01 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.43° ≤ θ ≤ 27.47°
Erfasster hkl-Bereich	-15 ≤ h ≤ 15 -19 ≤ k ≤ 22 - 5 ≤ l ≤ 4
Anzahl der gemessenen Reflexe	5594
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	929
R(int)	0.0816
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	762
Zahl der verfeinerten Parameter	60
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.6819 / 0.9676
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.0757; 0.0539
wR (F <sup>2</sup> )	0.0995
Goodness-of-Fit (GooF)	1.079
Restelektronendichte (max./min. ρ)	0.949 / -0.959 e·Å <sup>-3</sup>



Tabelle 6.202: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von (TA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	8j	-0.4412(7)	0.0808(5)	-0.0240(30)	46(3)
C(2)	8j	-0.3854(7)	0.1521(5)	-0.0460(20)	31(2)
C(3)	8j	-0.4416(7)	0.2210(5)	-0.0280(20)	30(2)
Cl(1)	8j	-0.1390(2)	0.0971(1)	-0.5250(5)	24(1)
W(1)	4i	-0.0006(2)	0	-0.4296(2)	16(1)
O(1)	2a	0	0	0	15(2)
S(2)	4i	-0.3607(5)	0	0.0640(20)	24(1)
S(1)	4i	-0.3527(5)	0	-0.1443(19)	21(1)

Tabelle 6.203: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von (TA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	30(5)	22(5)	85(8)	1(5)	-14(5)	1(4)
C(2)	37(5)	30(5)	24(5)	2(4)	-4(4)	-3(4)
C(3)	45(5)	22(4)	24(5)	3(4)	2(4)	-3(4)
Cl(1)	30(1)	27(1)	17(1)	1(1)	4(1)	5(1)
W(1)	23(1)	20(1)	5(1)	0	2(1)	0
O(1)	26(5)	14(5)	6(5)	0	9(4)	0
S(2)	18(3)	24(3)	29(4)	0	10(3)	0
S(1)	18(3)	23(3)	22(4)	0	12(3)	0

Tabelle 6.204: Bindungslängen in (TA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atome	Abstand / $\text{\AA}$	Atome	Abstand / $\text{\AA}$
C(1)-C(2)	1.393(12)	W(1)-O(1)#3	2.2066(9)
C(1)-C(1)#1	1.422(18)	W(1)-Cl(1)#4	2.351(2)
C(1)-S(2)	1.703(9)	W(1)-Cl(1)#5	2.362(2)
C(1)-S(1)	1.816(10)	W(1)-Cl(1)#2	2.362(2)
C(2)-C(3)	1.359(11)	O(1)-W(1)#6	1.6614(9)
C(3)-C(3)#1	1.417(16)	O(1)-W(1)#7	2.2066(9)

Cl(1)-W(1)	2.351(2)	O(1)-W(1)#2	2.2066(9)
Cl(1)-W(1)#2	2.362(2)	S(2)-C(1)#4	1.703(9)
W(1)-O(1)	1.6614(9)	S(1)-C(1)#4	1.816(10)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator:            #1 -x-1, y, -z    #5 -x, y, -z-1  
                                       #2 -x, -y, -z-1    #6 -x, -y, -z  
                                       #3 x, y, z-1    #7 x, y, z+1  
                                       #4 x, -y, z

Tabelle 6.205: Bindungswinkel in (TA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
C(2)-C(1)-C(1)#1	119.0(5)	W(1)#2-W(1)-Cl(1)#5	82.2(3)
C(2)-C(1)-S(2)	117.3(7)	O(1)-W(1)-Cl(1)#5	96.65(8)
C(1)#1-C(1)-S(2)	121.3(5)	O(1)#3-W(1)-Cl(1)#5	83.06(6)
C(2)-C(1)-S(1)	111.4(7)	Cl(1)-W(1)-Cl(1)#5	88.87(9)
C(1)#1-C(1)-S(1)	128.6(4)	Cl(1)#4-W(1)-Cl(1)#5	166.71(4)
C(3)-C(2)-C(1)	121.2(8)	W(1)#2-W(1)-Cl(1)#2	82.2(3)
C(2)-C(3)-C(3)#1	119.9(5)	O(1)-W(1)-Cl(1)#2	96.65(8)
W(1)-Cl(1)-W(1)#2	13.29(4)	O(1)#3-W(1)-Cl(1)#2	83.06(6)
W(1)#2-W(1)-O(1)	178.3(6)	Cl(1)-W(1)-Cl(1)#2	166.71(4)
O(1)-W(1)-O(1)#3	179.59(14)	Cl(1)#4-W(1)-Cl(1)#2	88.87(9)
W(1)#2-W(1)-Cl(1)	84.5(3)	Cl(1)#5-W(1)-Cl(1)#2	89.33(12)
O(1)-W(1)-Cl(1)	96.64(7)	W(1)#6-O(1)-W(1)	180.0
O(1)#3-W(1)-Cl(1)	83.65(6)	W(1)-O(1)-W(1)#7	179.59(14)
W(1)#2-W(1)-Cl(1)#4	84.5(3)	W(1)#6-O(1)-W(1)#2	179.59(14)
O(1)-W(1)-Cl(1)#4	96.64(7)	W(1)#7-O(1)-W(1)#2	180.0
O(1)#3-W(1)-Cl(1)#4	83.65(6)	C(1)#4-S(2)-C(1)	108.6(7)
Cl(1)-W(1)-Cl(1)#4	89.87(12)	C(1)#4-S(1)-C(1)	99.2(7)

Symmetrieoperator:            #1 -x-1, y, -z            #5 -x, y, -z-1  
                                       #2 -x, -y, -z-1        #6 -x, -y, -z  
                                       #3 x, y, z-1            #7 x, y, z+1  
                                       #4 x, -y, z

6.5.2 (SeA)[WOCl<sub>4</sub>]Tabelle 6.206: Kristallographische Daten von (SeA)[WOCl<sub>4</sub>].

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> WOSe <sub>2</sub>
Temperatur	123(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (Mo-Kα)
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C 2/m (No. 12)
Gitterkonstanten	a = 11.880(2) Å b = 17.306(3) Å    β = 94.39(3)° c = 3.859(3) Å
Zellvolumen	791.20(3) Å <sup>3</sup>
Z, Dichte (berechnet)	2, 2.736 $\frac{g}{cm^3}$
Absorptionskoeffizient μ	12.566 mm <sup>-1</sup>
F(000)	596
Kristallgröße	0.08 · 0.03 · 0.02 mm <sup>3</sup>
Messbereich	4.71° ≤ θ ≤ 24.96°
Erfasster hkl-Bereich	-14 ≤ h ≤ 14 -20 ≤ k ≤ 18 - 4 ≤ l ≤ 4
Anzahl der gemessenen Reflexe	1842
Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe	722
R(int)	0.0351
Anzahl der Reflexe mit F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )	692
Zahl der verfeinerten Parameter	60
Absorptionskorrektur	MultiScan
Min. / Max. Transmission	0.4330 / 0.7872
R [alle F <sub>o</sub> ]; R [F <sub>o</sub> > 4σ (F <sub>o</sub> )]	0.1155; 0.1129
wR (F <sup>2</sup> )	0.2345
Goodness-of-Fit (GooF)	1.476
Restelektronendichte (max./min. ρ)	2.804 / -3.341 e·Å <sup>-3</sup>

Tabelle 6.207: Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors  $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$  in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ .

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}$
C(1)	8j	0.0608(19)	0.0856(14)	0.9660(60)	14(5)
C(2)	8j	0.1150(20)	0.1562(14)	0.9300(60)	19(5)
C(3)	8j	0.0590(20)	0.2253(13)	0.9640(70)	25(6)
Cl(1)	8j	0.3610(4)	0.0957(3)	0.4745(13)	11(1)
W(1)	4i	0.5014(5)	0	0.4296(7)	6(1)
O(1)	2b	0.5000	0	0	41(6)
Se(1)	4i	0.1541(5)	0	0.8450(20)	7(1)
Se(2)	4i	0.1468(5)	0	1.0420(20)	8(2)

Tabelle 6.208: Koeffizienten  $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$  des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von  $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ .

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
C(1)	20(11)	20(12)	0(10)	14(10)	-22(9)	-1(10)
C(2)	38(14)	18(12)	0(11)	3(10)	1(10)	10(11)
C(3)	52(17)	5(11)	18(13)	-15(11)	12(12)	-3(11)
Cl(1)	20(3)	13(3)	0(2)	1(2)	-2(2)	5(2)
W(1)	13(1)	5(1)	0(3)	0	8(2)	0
O(1)	79(17)	38(12)	9(11)	0	16(11)	0
Se(1)	14(3)	8(3)	0(3)	0	1(3)	0
Se(2)	11(3)	13(3)	0(3)	0	-3(3)	0

Tabelle 6.209: Bindungslängen in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atome	Abstand / Å	Atome	Abstand / Å
W(1)-O(1)	1.657(2)	O(1)-W(1)#1	2.203(2)
W(1)-O(1)#2	2.203(2)	Se(1)-C(1)#4	1.93(3)
W(1)-Cl(1)#3	2.337(7)	Se(1)-C(1)	1.93(3)
W(1)-Cl(1)#1	2.337(7)	Se(2)-C(1)#4	1.81(2)
W(1)-Cl(1)#4	2.366(7)	Se(2)-C(1)	1.81(2)
W(1)-Cl(1)	2.366(7)	C(1)-C(2)	1.39(3)
Cl(1)-W(1)#1	2.337(7)	C(1)-C(1)#7	1.49(5)
O(1)-W(1)#5	1.657(2)	C(2)-C(3)	1.38(3)
O(1)-W(1)#6	2.203(2)	C(3)-C(3)#7	1.44(5)

Die H-Atome wurden nach einem „Riding-Model“ verfeinert. Der jeweilige C–H-Abstand wurde dazu auf 0.95 Å fixiert.

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y, -z+1	#5 -x+1, -y, -z
#2 x, y, z+1	#6 x, y, z-1
#3 -x+1, y, -z+1	#7 -x, y, -z+2
#4 x, -y, z	

Tabelle 6.210: Bindungswinkel in (SeA)[WOCl<sub>4</sub>].

Atome	Winkel / °	Atome	Winkel / °
O(1)-W(1)-O(1)#2	179.0(4)	Cl(1)#4-W(1)-Cl(1)	88.9(3)
W(1)#1-W(1)-Cl(1)#3	86.4(10)	W(1)#5-O(1)-W(1)	180.0
O(1)-W(1)-Cl(1)#3	96.4(2)	W(1)-O(1)-W(1)#6	179.0(4)
O(1)#2-W(1)-Cl(1)#3	84.28(18)	W(1)#5-O(1)-W(1)#1	179.0(4)
W(1)#1-W(1)-Cl(1)#1	86.4(10)	W(1)#6-O(1)-W(1)#1	179.999(1)
O(1)-W(1)-Cl(1)#1	96.4(2)	Se(2)-Se(1)-C(1)#4	69.6(8)
O(1)#2-W(1)-Cl(1)#1	84.28(18)	Se(2)-Se(1)-C(1)	69.6(8)
Cl(1)#3-W(1)-Cl(1)#1	90.3(3)	C(1)#4-Se(1)-C(1)	100.3(14)
W(1)#1-W(1)-Cl(1)#4	80.2(9)	Se(1)-Se(2)-C(1)#4	86.9(9)
O(1)-W(1)-Cl(1)#4	96.9(2)	Se(1)-Se(2)-C(1)	86.9(9)

O(1)#2-W(1)-Cl(1)#4	82.39(16)	C(1)#4-Se(2)-C(1)	109.8(14)
Cl(1)#3-W(1)-Cl(1)#4	166.65(12)	C(2)-C(1)-C(1)#7	118.8(14)
Cl(1)#1-W(1)-Cl(1)#4	88.9(3)	C(2)-C(1)-Se(2)	118.2(17)
W(1)#1-W(1)-Cl(1)	80.2(9)	C(1)#7-C(1)-Se(2)	121.0(10)
O(1)-W(1)-Cl(1)	96.9(2)	C(2)-C(1)-Se(1)	111.6(18)
O(1)#2-W(1)-Cl(1)	82.39(16)	C(1)#7-C(1)-Se(1)	128.8(7)
Cl(1)#3-W(1)-Cl(1)	88.9(3)	C(3)-C(2)-C(1)	121(2)
Cl(1)#1-W(1)-Cl(1)	166.65(12)	C(2)-C(3)-C(3)#7	120.1(16)

Symmetrieoperator:

#1 -x+1, -y, -z+1

#5 -x+1, -y, -z

#2 x, y, z+1

#6 x, y, z-1

#3 -x+1, y, -z+1

#7 -x, y, -z+2

#4 x, -y, z

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Yamada, T. Sugimoto (Eds.), *TTF Chemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg (2004).
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539 - 541.
- [3] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdland, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121 - 128.
- [4] J. Kovac, L. Peternai, O. Lengyel, *Thin Solid Films* **2003**, 433, 22 - 26.
- [5] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15 - 26.
- [6] A. Kahn, N. Koch, W. Gao, *J. Polym. Sci. B Polym. Chem.* **2003**, 41, 2529 - 2548.
- [7] K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533 - 4542.
- [8] W. Clemens, W. Fix, J. Ficker, A. Knobloch, A. Ullmann, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1963 - 1973.
- [9] A. Tsumura, H. Koezuka, T. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 49(18), 1210 - 1212.
- [10] M. L. Chabiny, A. Salleo, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4509 - 4521.
- [11] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1946 - 1962.
- [12] G. Horowitz, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 365 - 377.
- [13] Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1895 - 1904.
- [14] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99 - 117.
- [15] C. D. Dimitrakopoulos, *Thin-Film Transistors* **2003**, 333 - 375.
- [16] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature* **1954**, 173, 168 - 169.
- [17] J. Ferraris, D. O. Cowan, V. J. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948 - 949.
- [18] F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 21, 1453 - 1454.
- [19] L.R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J.*

*Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3374 - 3387.

- [20] I. F. Shchegolev, *Phys. Status Solidi* **1972**, 12(1), 9 - 45.
- [21] A. J. Heeger and A. F. Garito, *AIP Conf. Proc.* **1973**, 10(2), 1476 - 1492.
- [22] A. N. Bloch, J. P. Ferraris, D. O. Cowan, T. O. Poehler, *Solid State Commun.* **1973**, 13(7), 753 - 757.
- [23] L. B. Coleman, M. J. Cohen, D. J. Sandman, F. G. Garito, A. J. Heeger, *Solid State Commun.* **1973**, 12(11), 1125 - 1132.
- [24] S. Yasuzuka, K. Murata, T. Arimoto, R. Kato, *J. Phys. Soc. Jpn* **1973**, 76(3), 033701/1 - 033701/4.
- [25] S. Kagoshima, H. Nagasawa, T. Sambongi, *One-Dimensional Conductors* Springer Series in Solid-State Science Vol. 72; Springer-Verlag, Berlin, **1988**.
- [26] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito (Eds.), *Organic Superconductors*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [27] E. M. Engler, V. V. Patel, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7376 - 7378.
- [28] D. O. Cowan, R. McCullough, A. Bailey, K. Lerstrup, D. Talham, D. Herr, M. Mays, *Phos. Sulf. Silic.* **1992**, 67, 277 - 294.
- [29] G. Saito, T. Enoki, K. Toriumi, H. Inokuchi, *Solid State Commun.* **1982**, 42, 557 - 560.
- [30] G. Saito, T. Enoki, H. Inokuchi, H. Kobayashi, *J. Physique* **1983**, C3, 1215 - 1218.
- [31] J. M. Williams, H. H. Wang, T. J. Emge, U. Geiser, M. A. Beno, P. C. W. Leung, K. D. Carlson, R. J. Thorn, A. J. Schulz, M.-H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 34, 51 - 218.
- [32] K. Bechgaard, C. S. Jacobsen, K. Mortensen, J. H. Pederson, N. Thorup, *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119 - 1125.
- [33] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Physique Lett.* **1980**, 41, L95 - 98.
- [34] B. Liautard, S. Peytaven, G. Brun, M. Maurin, *J. Physique* **1983**, 44(C3), 951 - 956.
- [35] K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen, G. Rindford, C. S. Jacobsen, H. J. Pedersen, J. C. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440 - 2442.
- [36] M. Nazario, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 7025 - 7027.
- [37] N. Thorup, G. Rindorf, H. Solig, K. Bechgaard, *Acta Cryst* **1981**, B37, 1236 - 1240.
- [38] H. Kobayashi, A. Kobayashi, G. Saito, H. Inokuchi, *Chem. Lett.* **1982**, 11, 245 - 248.
- [39] D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E.



- Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 6408 - 6409.
- [40] D. B. Chesnut, P. Arthur Jr., *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2969 - 2975.
- [41] W. J. Siemons, P. E. Bierstedt, R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3523 - 3528.
- [42] R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 3528 - 3532.
- [43] L. R. Melby, *Can. J. Chem.* **1965**, 43, 1448 - 1453.
- [44] M. Mizuno, A. F. Garito, M. P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1, 18 - 19.
- [45] P. C. W. Leung, T. J. Emge, M. A. Beno, H. H. Wang, J. M. Williams, V. Petricek, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6184 - 6191.
- [46] H. Yamochi, T. Komatsu, N. Matsukawa, G. Saito, T. Mori, M. Kusunoki, K. Sakaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 1115, 11319 - 11327.
- [47] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. Voiron, K. Carneiro, J. C. Scott, R. L. Green, *J. Physique* **1983**, 44(C3), 791 - 797.
- [48] S. S. P. Parkin, E. M. Engler, R. R. Schumaker, R. Lagier, V. Y. Lee, J. C. Scott, R. L. Green, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, 270 - 273.
- [49] R. Kato, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5319 - 5346.
- [50] E. B. Yagubskii, I. F. Shchegolev, V. N. Laukhin, P. A. Kononovich, M. V. Karsovnich, A. V. Zvarykina, L. I. Bubarov, *JETP Lett.* **1984**, 39, 12 - 15.
- [51] I. Hennig, K. Bender, D. Schweitzer, K. Diez, H. Endres, H. J. Keller, A. Gleiz, H. W. Helberg, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 119, 337 - 441.
- [52] H. Kobayashi, R. Kato, A. Kobayashi, Y. Nishino, K. Kajita, W. Sasak, *Chem. Lett.* **1986**, 15(12), 2017 - 2020.
- [53] A. Kobayashi, R. Kato, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishino, K. Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.* **1987**, 16(3), 459 - 462.
- [54] T. J. Emge, H. H. Wang, P. C. W. Leung, P. R. Rust, J. D. Cook, P. L. Jackson, K. D. Carlson, J. M. Williams, M.-H. Whangbo, E. L. Venturini, J. E. Schirber, L. J. Azevedo, J. R. Ferraro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 106, 695 - 702.
- [55] T. J. Emge, H. H. Wang, U. Geiser, M. A. Beno, K. S. Webb, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3849 - 3850.
- [56] L. Ouahab, E. Yagubskii, *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [57] R. S. McEwen, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1969**, 1897 - 1899.
- [58] W.-L. Kwik, S.-F. Tan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 12, 1072 - 1075.

- [59] N. W. Alcock, K. P. Ang, K. F. Mok, S. F. Tan, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 3364 - 3366.
- [60] M. Munakata, S. G. Yan, I. Ino, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 271, 145 - 150.
- [61] R. T. Tjahjanto, J. Beck, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 1291 - 1297.
- [62] R. T. Tjahjanto, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 17, 2524 - 2528.
- [63] R. T. Tjahjanto, M. Peintinger, T. Bredow, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3625 - 3635.
- [64] H. Bock, A. Rauschenbach, C. Näther, M. Kleine, Z. Havlas, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2043 - 2049.
- [65] S. V. Rosokha, J. Lu, T. Y. Rosokha, J. K. Kochi, *Acta Cryst.* **2007**, C63, o347 - o349.
- [66] M.G. Miles, J. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, 14(10), 2357 - 2360.
- [67] M. J. Root, E. Deutsch, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1464 - 1471.
- [68] S.-F. Tan, W.-L. Kwik, K. P. Ang, *Less Comm. Met.* **1980**, 75, 29 - 35.
- [69] N. W. Alcock, K. P. Ang, K. F. Mok, S. F. Tan, *Acty Cryst.* **1978**, B34, 3364 - 3366.
- [70] S. Amthor, C. Lambert, B. Graser, D. Leusser, C. Selinka, D. Stalke, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, 2, 2897 - 2901.
- [71] K.-W. Stender, G. Klar, D. Knittel, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1985**, 40, 774 - 781.
- [72] A. Houmam, D. Shukla, H.-B. Kraatz, D. D. M. Wayner, *J. Org. Chem.* **1999**, 64(9), 3342 - 3345.
- [73] H. J. Shine, B. Zhao, D.-Q. Qian, J. N. Marx, I. Y. Guzman-Jimenez, J. H. Thurston, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire, *J. Org. Chem.* **2003**, 68(23), 8910 - 8917.
- [74] H. J. Shine, B.-J. Zhao, J. N. Marx, T. Ould-Ely, K. H. Whitmire, *J. Org. Chem.* **2004**, 69(26), 9255 - 9261.
- [75] H. Bock, U. Lechner-Knoblauch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 294, 295 - 304.
- [76] O. Graalman, M. Hesse, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 630 - 631.
- [77] E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 502, 45 - 54.
- [78] P. J. McKarns, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4743 - 4747.
- [79] A. Noll, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1721 - 1725.
- [80] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 23 - 27.
- [81] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, 344, 157 - 166.

- [82] M. Umeya, S. Kawata, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8(2), 295 - 300.
- [83] T. Kominami, T. Matsumoto, K. Ueda, T. Sugimoto, K. Murata, M. Shiro, H. Fujita, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 2089 - 2094.
- [84] M. Iwamatsu, T. Kominami, K. Ueda, T. Sugimoto, T. Tada, K. Nishimura, T. Adachi, H. Fujita, F. Guo, S. Yokogawa, H. Yoshino, K. Murata, M. Shiro, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11, 385 - 391.
- [85] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, **1973**.
- [86] T. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Minoshima, N. Furukawa, *Heterocycles* **1994**, 37(1), 541 - 552.
- [87] J. R. William, C. H. Brubaker Jr., *Inorg. Chem.* **1970**, 9(4), 827 - 830.
- [88] G. Kresse, M. Marsman, J. Furthmüller, *VASP the GUIDE*, Universität Wien, Wien, **2013**.
- [89] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136(3B), B864 - B871.
- [90] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140(4A), A1133 - A1138.
- [91] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104-1 - 154104-19.
- [92] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77(18), 3865 - 3868.
- [93] Fa. Nonius, COLLECT, Nonius BV, Delft, **1999**.
- [94] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods in Enzymology* **1967**, 276, 307 - 326.
- [95] G. M. Sheldrick, SHELX-97, *Programs for Crystal Structure Analysis*, Universität Göttingen, **1998**.
- [96] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837 - 838.

# Abbildungsverzeichnis

- 1.1 Molekulare Baueinheiten von TTF und TCNQ (**links**) und ihre Anordnung in der Kristallstruktur von TTF·TCNQ (**rechts**). Die Abbildung wurde der Literatur entnommen<sup>[24]</sup>. . . . . 2
- 1.2 Schematische Darstellung der Peierls-Verzerrung. **Links**: TTF-Radikale mit äquidistantem Abstand (a). Durch die Überlappung der Orbitale sind die Elektronen frei beweglich, sodass metallische Leitfähigkeit vorhanden ist. **Rechts**: Die Ausbildung von TTF-Paaren führt zur Verdopplung der Elementarzelle (2a). Freie Elektronen sind in kovalenten Bindungen gepaart. Der Aufspaltung des Energiebandes folgt der Verlust der metallischen Leitfähigkeit über einen Halbleiter hin zum Isolator. . . . . 3
- 1.3 Beispielhafte Modifikationen des TTFs. **a**: TTF. **b**: Durch den Austausch von Schwefel gegen Selen entsteht Tetraselenafulvalen (TSF). **c**: Eine Substitution der Wasserstoff-Atome durch Methylgruppen am TTF ergibt Tetramethyltetrathiafulvalen (TMTTF). **d**: Selbiges am TSF führt zum Tetramethyltetraselenafulvalen (TMTSF). . . . . 4
- 1.4 Strukturen von Donormolekülen, die prinzipiell für Organische Metalle in Frage kommen. Von links oben nach rechts unten: Tetrathiafulvalen, Tetraselenafulvalen, Tetramethyltetrathiafulvalen, Tetramethyltetraselenafulvalen, Bis(ethylendithiolo)tetrathiafulvalen, Bis(ethylendioxo)tetrathiafulvalen, Bis(ethylendithiolo)tetraselenafulvalen, Hexamethyltetraselenafulvalen. . . . . 5
- 1.5 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>[32]</sup>. **Links**: Blick entlang des Stapels aus TMTSF-Molekülen. Die Moleküle liegen nicht kongruent zueinander, sondern sind leicht parallel zu den Molekülebenen versetzt. **Rechts**: Zwei TMTSF-Moleküle im intermolekularen Se-Se-Abstand (gestrichelte Linie). . . . . 6

1.6	Konformationen der terminalen Ethylengruppen im ET-Molekül, entnommen aus der Kristallstruktur von $\kappa$ -(ET) <sub>2</sub> Cu(CN)[N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>[46]</sup> . Für einen besseren Überblick wurden einige Kohlenstoffatome nicht dargestellt. . . . .	7
1.7	Ausgewählte Beispiele der verschiedenen ET-Morphologien. Gezeigt wird die unterschiedliche Anordnung von ET-Molekülen (weiße Rechtecke) im Kristall (Elementarzelle, graues Rechteck). . . . .	8
1.8	Ein-Elektronen-Oxidation der Chalkogenanthrene (C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Ch <sub>2</sub> ) vom gefalteten neutralen ( <b>links</b> ) zum planaren radikalischen Molekül ( <b>rechts</b> ). Der Faltungswinkel entlang der Ch···Ch-Achse beträgt beim Thianthren (Ch = S, S) 128°, beim Selenanthren (Ch = Se, Se) 127° und beim Phenoxathiin (Ch = O, S) 143°. . . . .	10
1.9	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (TA)[AlCl <sub>4</sub> ] <sup>[64]</sup> . Gezeigt ist die Struktur des (TA) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Dimers und der zwei [AlCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen. . . . .	11
1.10	Darstellung der Elementarzelle der Struktur von (TA) <sub>3</sub> [B <sub>11</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[65]</sup> . Zur besseren Übersicht sind die Dichlormethan-Moleküle nicht dargestellt. . . . .	12
1.11	Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (TA) <sub>3</sub> [Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[63]</sup> . Gezeigt wird die Struktur des (TA) <sub>3</sub> <sup>2+</sup> -Trimers und der zwei [Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen. . . . .	12
2.1	Die Struktur des Komplexes NbCl <sub>5</sub> (TA). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle zwölf dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs MX <sub>5</sub> (ChA) (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA, PhA) sind analog aufgebaut. . . . .	15
2.2	Unterschiedliche Molekül-Packung in den Strukturen der Chloride MCl <sub>5</sub> (ChA) (Abb. <b>a</b> ) und der Bromide MBr <sub>5</sub> (ChA) (Abb. <b>b</b> ). Die roten, gestrichelten Linien geben die kürzesten und charakteristischen Abstände zwischen den Molekülen an. . . . .	17
2.3	Ausbildung von Ketten in den Strukturen von MBr <sub>5</sub> (ChA) (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) durch C–H··· Phenyl-Wechselwirkungen. . . . .	18

- 2.4 Ausschnitte aus den Elementarzellen der Strukturen der Chloride  $\text{MCl}_5(\text{ChA})$  (Abb. **a**) und der Bromide  $\text{MBr}_5(\text{ChA})$  (Abb. **b**) mit Blickrichtung entlang der zweitlängsten kristallographischen Achse und Darstellung der Abstände zwischen den einzelnen Phenyl-Ringen (rote Linie). . . . . 19
- 2.5 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ - (Abb. **a**) bzw.  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte (Abb. **b**) in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ). . . . . 20
- 2.6 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ - (Abb. **a**) und  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte (Abb. **b**) in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{ChA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) innerhalb des 1.05-fachen der Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Halogen-Atoms ohne die restlichen  $\text{MX}_5$ -Fragmente. . . . . 21
- 2.7 Die Struktur des Komplexes  $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$  aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) sind analog aufgebaut. . . . . 23
- 2.8 Paarbildung der Moleküle in den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), gezeigt aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. Zur besseren Übersicht wird im rechten der beiden Darstellungen nur das Phenoxathiin dargestellt. Zusätzlich ist das obere Molekül durch dunkelgraue C-Atome sowie orangene Bindungen hervorgehoben. Die kürzesten Abstände zwischen den Molekülen liegen bei  $\text{C3} \cdots \text{C7}$  und  $\text{C4} \cdots \text{C12}$ . . . . . 24
- 2.9 Ausschnitt aus den Strukturen von  $\text{MX}_5(\text{PhA})$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ohne  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ . Gezeigt sind die Abstände der Halogen-Atome zueinander (blaue Linie). . . . . 25
- 2.10 Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{TaBr}_5(\text{PhA})$ . Gezeigt sind die Abstände der Halogen-Atome zueinander (blaue Linie). . . . . 26

- 2.11 Darstellung der  $H \cdots Cl$ - bzw.  $H \cdots Br$ -Kontakte in den Strukturen von  $MX_5(PhA)$  (Abb. **a**, mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ) und  $TaBr_5(PhA)$  (Abb. **b**) innerhalb des 1.05-fachen der Summe der Van-der-Waals-Radien von Wasserstoff- und Halogen-Atom. Zur besseren Identifikation sind die restlichen  $MX_5$ -Fragmente nicht dargestellt. . . . . 27
- 2.12 Schematische Darstellung der trigonal-pyramidalen Koordination des Chalkogen-Atoms (A) durch die Liganden (B) und dem freien Elektronenpaar (E) gemäß des VSEPR-Modells in den Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, SeA, PhA$ ). . . . 31
- 2.13 Die Struktur der ionischen Verbindung  $[TA-CH_2Cl][NbCl_6]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle elf dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, SeA, PhA$ ) sind analog aufgebaut. . 33
- 2.14 Packung der  $[ChA-CH_2X]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, PhA$ ) und eingezeichnetem Abstand der Chalkogenanthrene (rote Linie). Für Phenoxathiin gilt  $Ch2 \cong O1$ . . . . . 35
- 2.15 Dreidimensionale Anordnung der  $[ChA-CH_2X]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, PhA$ ) und den eingezeichneten Abständen der Chalkogenanthren-Paare (rote Linie) bzw. der benachbarten Chalkogenanthrene (blaue Linie). Für Phenoxathiin gilt  $Ch2 \cong O1$ . . . . . 36
- 2.16 Ausschnitt aus den Elementarzellen der Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, PhA$ ). Die  $[MX_6]^-$ -Anionen sind vereinfacht als Oktaeder dargestellt. . . . . 37
- 2.17 Darstellung der  $H5 \cdots Ch2$ - (hellgrün) und  $H3 \cdots X7$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, PhA$ ). Für Phenoxathiin gilt  $Ch2 \cong O1$ . . . . . 38
- 2.18 Darstellung der  $Ch \cdots X$ -Kontakte (hellgrau) in den Strukturen von  $[ChA-CH_2X][MX_6]$  (mit  $M = Nb, Ta$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $ChA = TA, PhA$ ). Für Phenoxathiin gilt  $Ch2 \cong O1$ . Auf den Betrachter zugewandt liegende Kationen sind transparent dargestellt. . . . . 39

- 2.19 Zick-Zack-Muster der  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}]^+$ -Kationen in den Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Die roten, gestrichelten Linien geben die kürzesten C–C-Abstände zwischen den Chalkogenanthren-Einheiten an. . . . . 40
- 2.20 Ausschnitt aus der in *a*-Richtung verdoppelten Elementarzellen der Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse und vereinfachter Darstellung der  $[\text{TaX}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder. . . . . 41
- 2.21 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte (türkis) zwischen Solvat-Molekülen und Kationen bzw. Anionen in den Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). . . . . 42
- 2.22 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). . . . . 43
- 2.23 Darstellung der  $\text{Se} \cdots \text{X}$ -Kontakte (blau) in den Strukturen von  $[\text{SeA-CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). . . . . 44
- 2.24 Paarbildung der  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  aus zwei unterschiedlichen Blickrichtungen. In der linken der beiden Darstellungen wird das oben liegende Kation durch dunkelgraue C-Atome und orangefarbene Bindungen hervorgehoben. Die rote Linie symbolisiert den Abstand der Mittelpunkte beider Phenyl-Ringe und die blaue Linie steht für den kürzesten Abstand der Kationen, der Verbindung aus C5-Atom und Mittelpunkt des Phenyl-Ringes. . . . . 45
- 2.25 Ausschnitte aus den Verknüpfungsmustern der  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . Eindimensionales Kettenmuster durch Paarbildung der Kationen (Abb. **a**, rote und blaue Linien) und Verknüpfung der Ketten durch die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Fragmente der Kationen (Abb. **b**, braune Linie). . . . . 46
- 2.26 Zweidimensionales Verknüpfungsmuster der  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}]^+$ -Kationen in der Struktur von  $[\text{SeA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$  mit eingezeichneten Paarbildungen der Kationen (rote und blaue Linie) sowie der Verknüpfung der Ketten über die  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Fragmente (braune Linie). . . . . 47



2.27	Ausschnitte aus der Elementarzelle der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ] mit Blickrichtung entlang der kristallographischen <i>a</i> - (Abb. <b>a</b> ) und <i>b</i> -Achse (Abb. <b>b</b> ) und vereinfachter Darstellung der [NbCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen als Oktaeder. . . . .	48
2.28	Die Struktur der ionischen Verbindung [TA-CHCl <sub>2</sub> ][NbCl <sub>6</sub> ]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle sechs dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs [ChA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA) sind analog aufgebaut. . . . .	52
2.29	Spiegelsymmetrie der CH <sub>2</sub> Cl <sup>+</sup> - und CHCl <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Kationen mit eingezeichneter Spiegelebene (rot). . . . .	54
2.30	Blick auf die [ChA-CH <sub>2</sub> Cl] <sup>+</sup> - (Abb. <b>a</b> ) und [ChA-CHCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> -Kationen (Abb. <b>b</b> ) in den Strukturen der entsprechenden Hexahalogenidometallate entlang der C-S-Bindung senkrecht zur Molekülebene. Deutlich ist die unterschiedliche Konformation der Molekül-Ionen zu erkennen, die nur im Falle der [ChA-CHCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> -Kationen die Spiegelsymmetrie zulässt. . . . .	55
2.31	Die Strukturen von [ChA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen <i>a</i> - (Abb. <b>a</b> ) und <i>b</i> -Achse (Abb. <b>b</b> ) und vereinfachter Darstellung der [MCl <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> -Anionen als Oktaeder. Gezeigt ist jeweils die Elementarzelle und ein erweiterter Strukturausschnitt. . . . .	56
2.32	Darstellung der H···Cl- (türkis) und Ch1···Cl-Kontakte (hellgrau) in den Strukturen von [ChA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen <i>a</i> -Achse. . . . .	57
2.33	Die Strukturen der Verbindungen (TA)[NbCl <sub>6</sub> ] und (SeA)[NbCl <sub>6</sub> ]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs (ChA)[MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA) sind analog aufgebaut. . . . .	61
2.34	Die Anordnung der (TA) <sup>+</sup> -Kationen in den Strukturen von (TA)[MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen <i>c</i> - (Abb. <b>a</b> ) und <i>b</i> -Achse (Abb. <b>b</b> ). Die Radikalkationen sind in Ebenen (rot) angeordnet. . . . .	62

- 2.35 Dimer-Bildung der  $(\text{SeA})^{\cdot+}$ -Kationen in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) aus zwei verschiedenen Blickrichtungen. . . . . 63
- 2.36 Elementarzellenvergleich der Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (Abb. **a**) und  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (Abb. **b**) (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder. . . . . 65
- 2.37 Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Struktur von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ - (Abb. **a**) und  $c$ -Achse (Abb. **b**) und vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder. . . . . 66
- 2.38 Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $c$ - (Abb. **a**) und  $a$ -Achse (Abb. **b**) und vereinfachter Darstellung der  $[\text{MCl}_6]^-$ -Anionen als Oktaeder. . . . . 68
- 2.39 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{TA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), wobei die Abstände in Abb **a** die Abstände kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Chlor-Atoms sind (2.85 Å) und in Abb. **b** von 2.85 Å bis 2.99 Å. . . 70
- 2.40 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $(\text{SeA})[\text{MCl}_6]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ), wobei in Abb. **a** die Abstände kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Wasserstoff- und Chlor-Atoms sind (2.85 Å) und in Abb. **b** von 2.85 Å bis 2.99 Å. . . . . 71
- 2.41 Struktur des Komplexes  $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. . . . . 76
- 2.42 Die Strukturen der Halogenidooxidometallate  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  (Abb. **a, b**),  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. **c, d**) und  $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. **e, f**). Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Alle vier dargestellten und charakterisierten Komplexe des Typs  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $M = \text{Nb}, \text{Ta}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) sind analog aufgebaut. . . . . 81

- 2.43 Anordnung der Kationen in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ .  
Paarbildung zweier Kationen und Abstand der Mittelpunkte der Phenyl-  
Ringe (Abb. **a** rote Linie) und Ausschnitt aus der Elementarzelle (Abb.  
**b**). . . . . 84
- 2.44 Darstellungen der erweiterten Elementarzellen der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*- (Abb. **a**) und *c*-Achse (Abb. **b**). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt. . . . . 85
- 2.45 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte (türkis) in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . . 86
- 2.46 Anordnung der Kationen in den Strukturen von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  (Abb. **a**) und  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$  (Abb. **b**). . . . . 87
- 2.47 Anordnung der  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen in der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  mit vereinfachter Darstellung der Anionen als verknüpfte Oktaeder. . . . . 88
- 2.48 Darstellungen der erweiterten Elementarzelle der Struktur von  $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*- (Abb. **a**) und *c*-Achse (Abb. **b**). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt. . . . . 89
- 2.49 Darstellung der erweiterten Elementarzelle der Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*- (Abb. **a**) und *c*-Achse (Abb. **b**). Die  $[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]^{2-}$ -Anionen sind vereinfacht als verknüpfte Oktaeder dargestellt. . . . . 90
- 2.50 Position des Lösungsmittel-Moleküls in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (Abb. **a**, mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) mit eingezeichneten  $\text{Ch}-\text{X}$ - (Abb. **b**, graue Linie) und  $\text{C}$ -Phenyl-Abständen (Abb. **c**, rote Linie). . . . . 91
- 2.51 Darstellung der  $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte (türkis) in den Strukturen von  $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}]_2[\text{M}_4\text{O}_2\text{X}_{18}]$  (mit  $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ). . . . . 92
- 3.1 Ausschnitt aus der Struktur von  $\text{WOCl}_4$ <sup>[81]</sup>. Die längeren assoziativen (intermolekularen)  $\text{W}-\text{O}$ -Bindungen sind gestrichelt dargestellt. . . . . 94

- 3.2 Die Struktur der Verbindung (TA)[WOCl<sub>4</sub>]. Die thermischen Schwingungsellipsoide sind entsprechend einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50% skaliert. Beide dargestellten und charakterisierten Verbindungen des Typs (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) sind analog aufgebaut. . . . . 97
- 3.3 Ausschnitte der Kationen-Stapel in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit unterschiedlicher Ausrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abb. **a** und **b**). Die Chalkogen-Atome sind in der überlagerten Anordnung fehlgeordnet und jeweils nur zu 50 % besetzt (Abb. **c**). . . . . 98
- 3.4 Ausschnitte der Anionen-Stränge in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit unterschiedlicher Ausrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse (Abb. **a** und **b**). Die Wolfram-Atome sind in der überlagerten Anordnung fehlgeordnet und jeweils nur zu 50 % besetzt (Abb. **c**). . . . . 100
- 3.5 Ausschnitt aus der Elementarzelle der Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt. . . . . 101
- 3.6 Ausschnitt aus der Elementarzelle der Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt. Für die Chalkogen- sowie Wolfram-Atome sind beide dicht benachbarten Positionen eingezeichnet. . . . . 102
- 3.7 Darstellung der H···Cl-Kontakte (türkis) in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit Sicht auf die *b/c*-Ebene. . . . . 103
- 3.8 Darstellung der H···Cl-Kontakte (türkis) in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit Sicht auf die *a/c*-Ebene. . . . . 104
- 3.9 Kombinierte Darstellung der H···Cl-Kontakte (türkis) gemäß der Abbildungen 3.7 und 3.8 in den Strukturen von (ChA)[WOCl<sub>4</sub>] (mit ChA = TA, SeA) mit Blickrichtung entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die Anionen sind vereinfacht als eckenverknüpfte Oktaeder dargestellt. Auf die genaue Beschriftung der Atome ist verzichtet worden. . . 105

3.10	Darstellung der S ··· Cl-Kontakte (grau) in den Strukturen von (ChA) [WOCl <sub>4</sub> ] (mit ChA = TA, SeA) aus zwei verschiedenen Blickrichtungen.	106
3.11	Darstellung der zwei möglichen Varianten an Phenoxathiin-Radikationenpaaren in der Struktur von (PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	107
3.12	Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi_{mol}$ von (TA)[WOCl <sub>4</sub> ] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K. . . . .	109
3.13	Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi_{mol}$ von (SeA)[WOCl <sub>4</sub> ] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K. . . . .	109
3.14	Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität $\chi_{mol}$ von (PhA)[WOCl <sub>4</sub> ] im Temperaturbereich von 0 K - 300 K. . . . .	110
3.15	Lineares Verhalten der $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (TA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten. . . . .	110
3.16	Lineares Verhalten der $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten. . . . .	111
3.17	Lineares Verhalten der $\chi_{mol}^{-1} = f(T)$ -Funktion zwischen 2 K - 250 K von (PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Die eingezeichnete Gleichung entspricht der Ausgleichsgeraden durch die Messdaten. . . . .	111
3.18	Mögliche Ausrichtung des freien Elektrons am Wolfram-Atom innerhalb benachbarter [WOCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> -Stränge. . . . .	112
3.19	Auftragung des spezifischen Widerstandes $\rho$ gegen die Temperatur $T$ von (TA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter. . . . .	115
3.20	Auftragung des spezifischen Widerstandes $\rho$ gegen die Temperatur $T$ von (SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter. . . . .	115
3.21	Auftragung des spezifischen Widerstandes $\rho$ gegen die Temperatur $T$ von (PhA)[WOCl <sub>4</sub> ]. Bei steigender Temperatur wird der spezifische Widerstand kleiner. Dieses Verhalten entspricht einem Halbleiter. . . . .	116
3.22	Arrhenius-Auftragung von $-\ln(1/R)$ gegen $1/T$ der Verbindung (TA)[WOCl <sub>4</sub> ] mit eingezeichneter Ausgleichsgeraden. . . . .	118
3.23	Arrhenius-Auftragung von $-\ln(1/R)$ gegen $1/T$ der Verbindung (SeA)[WOCl <sub>4</sub> ] mit eingezeichneter Ausgleichsgeraden. . . . .	118

3.24	Arrhenius-Auftragung von $-\ln(1/R)$ gegen $1/T$ der Verbindung (PhA)[WOCl <sub>4</sub> ] mit eingezeichneter Ausgleichsgeraden. . . . .	119
3.25	Berechnete Strukturen der Chalkogenanthren-Dimere in den Verbindungen (ChA)[WOCl <sub>4</sub> ] (mit ChA = PhA, TA, SeA). . . . .	121
4.1	Die Struktur der zwölf isostrukturellen Komplexe MX <sub>5</sub> (ChA) (Abb. <b>a</b> , mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA, PhA), der [ChA-CH <sub>2</sub> X] <sup>+</sup> - (Abb. <b>b</b> ) und [ChA-CHCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> -Kationen (Abb. <b>c</b> ) in den elf isostrukturellen [ChA-CH <sub>2</sub> X][MX <sub>6</sub> ]- und sechs isostrukturellen [ChA-CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ]-Verbindungen (M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA, PhA). . .	123
4.2	Die Struktur der isolierten (TA) <sup>+</sup> -Kationen (Abb. <b>a</b> ) und dimeren (SeA) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> -Kationen (Abb. <b>b</b> ) in den vier Radikalionensalzen (ChA)[MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA). . . . .	124
4.3	Die Struktur der Kationen [TA-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br] <sup>+</sup> , [TA-CHCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> und [ChA-CH <sub>2</sub> X] <sup>+</sup> und des Anions [M <sub>4</sub> O <sub>2</sub> X <sub>18</sub> ] in den Verbindungen [TA-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>18</sub> ], [TA-CHCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ], [ChA-CH <sub>2</sub> X] <sub>2</sub> [M <sub>4</sub> O <sub>2</sub> X <sub>18</sub> ] · 2 CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA). . . . .	124
4.4	Darstellung der Kationen-Stapel (Abb. <b>a</b> , außen) und der Anionen-Stränge (Abb. <b>b</b> , außen) und die jeweils überlagerte Anordnung (Abb. <b>a</b> und Abb. <b>b</b> , jeweils Mitte) in den Strukturen von (ChA)[WOCl <sub>4</sub> ] (mit ChA = TA, SeA, PhA). . . . .	125
4.5	Zwei elektronenreiche Derivate des Chalkogenanthrens. . . . .	126
5.1	Schematische Darstellung der Schutzgas-Vakuumanlage . . . . .	128
5.2	Dickwandige Halbampulle mit T-Übergangsstück. . . . .	129
5.3	Mit Watte befülltes Schlenkrohr zum Auffangen der unteren Ampulenhälfte mit den zu untersuchenden Kristallen. . . . .	131

# Tabellenverzeichnis

2.1	Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen neutraler Chalkogenanthren-Komplexe aus Chalkogenanthren (ChA) und Metallpentahalogenid ( $\text{MX}_5$ ). Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen. . . . .	14
2.2	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von $\text{MX}_5(\text{ChA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ). . . . .	16
2.3	Längen der $\text{H} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.6a in den Strukturen von $\text{MCl}_5(\text{ChA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) in Å. . . . .	21
2.4	Längen der $\text{H} \cdots \text{Br}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.6b in den Strukturen von $\text{MBr}_5(\text{ChA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}$ ) in Å. . . . .	21
2.5	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von $\text{MX}_5(\text{PhA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). . . . .	22
2.6	Angaben zu den $\text{C} \cdots \text{C}$ -Abständen gemäß Abbildung 2.8 in den Strukturen von $\text{MX}_5(\text{PhA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å. . . . .	24
2.7	Angaben zu den $\text{X} \cdots \text{X}$ -Abständen gemäß Abbildung 2.9 in den Strukturen von $\text{MX}_5(\text{PhA})$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å. . . . .	25
2.8	Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen ionischer Chalkogenanthren-Verbindungen aus Chalkogenanthren (ChA) und Metallpentahalogenid ( $\text{MX}_5$ ) in Dihalogenmethan. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen. . . . .	30
2.9	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; $\text{ChA} = \text{TA}, \text{SeA}, \text{PhA}$ ). . . . .	34
2.10	Längen der $\text{Ch} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.18 in den Strukturen von $[\text{ChA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{MX}_6]$ (mit $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ; $\text{ChA} = \text{TA}, \text{PhA}$ ) sowie die Summe der Van-der-Waals-Radien eines Chalkogen- und Halogen-Atoms (in Klammern) in Å. . . . .	39
2.11	Längen der $\text{H} \cdots \text{X}$ -Kontakte gemäß Abbildung 2.21 in den Strukturen von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{X}][\text{TaX}_6]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) in Å. . . . .	42

2.12	Längen der H···X-Kontakte gemäß Abbildung 2.22 in den Strukturen von [SeA–CH <sub>2</sub> X][TaX <sub>6</sub> ] (mit X = Cl, Br) in Å. . . . .	43
2.13	Längen der Se···X-Kontakte gemäß Abbildung 2.23 in den Strukturen von [SeA–CH <sub>2</sub> X][TaX <sub>6</sub> ] (mit X = Cl, Br) in Å. . . . .	44
2.14	Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen ionischer Chalkogenanthren-Verbindungen mit Chloroform. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen. . . . .	50
2.15	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von [ChA–CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA). . . . .	53
2.16	Längen der Ch···Cl- und H···Cl-Kontakte gemäß Abbildung 2.32 in den Strukturen von [ChA–CHCl <sub>2</sub> ][MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA, PhA) in Å. . . . .	57
2.17	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von (ChA)[MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta; ChA = TA, SeA). . . . .	61
2.18	Längen der H···Cl-Kontakte gemäß Abbildung 2.39 in den Strukturen von (TA)[MCl <sub>6</sub> ] (mit M = Nb, Ta) in Å. . . . .	70
2.19	Längen der H···Cl-Kontakte gemäß Abbildung 2.40 in den Strukturen von (SeA) <sub>2</sub> [MCl <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> (mit M = Nb, Ta) in Å. . . . .	72
2.20	Angaben zur Ansatzgröße der Synthese [TA–CH <sub>2</sub> Cl] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] aus Thianthren und Niobpentachlorid / -oxidchlorid in Dichlormethan. Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen. . . . .	79
2.21	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von [TA–C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>18</sub> ], [TA–CHCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [Nb <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>18</sub> ] und [ChA–CH <sub>2</sub> X] <sub>2</sub> [M <sub>4</sub> O <sub>2</sub> X <sub>18</sub> ] (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA). . . . .	83
2.22	Längen der H···X-Kontakte gemäß Abbildung 2.51 in den Strukturen von [ChA–CH <sub>2</sub> X] <sub>2</sub> [M <sub>4</sub> O <sub>2</sub> X <sub>18</sub> ] (mit M = Nb, Ta; X = Cl, Br; ChA = TA, SeA) in Å. . . . .	92
3.1	Angaben zur Ansatzgröße der Synthesen von Radikalionensalzen aus Chalkogenanthren (ChA) und WOCl <sub>4</sub> . Die Ampullenmaße sind dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen. . . . .	95
3.2	Vergleich der Gitterkonstanten der Moleküle in den Strukturen von (ChA)[WOCl <sub>4</sub> ] (mit M = ChA = TA, SeA, PhA). . . . .	96



3.3	Längen der H···Cl-Kontakte gemäß Abbildung 3.7 und 3.8 in den Strukturen von (ChA)[WOCl <sub>4</sub> ] (mit ChA = TA, SeA) in Å. . . . .	103
3.4	Angaben der spezifischen Leitfähigkeiten der (ChA)[WOCl <sub>4</sub> ]-Verbindungen (mit ChA = TA, SeA, PhA) in S · cm <sup>-1</sup> bei 298 K und 373 K. . .	114
6.1	Kristallographische Daten von NbCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	135
6.2	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ Å}^2$ in der Struktur von NbCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	136
6.3	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ Å}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von NbCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	136
6.4	Bindungslängen in NbCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	137
6.5	Bindungswinkel in NbCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	138
6.6	Kristallographische Daten von TaCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	139
6.7	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ Å}^2$ in der Struktur von TaCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	140
6.8	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ Å}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von TaCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	140
6.9	Bindungslängen in TaCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	141
6.10	Bindungswinkel in TaCl <sub>5</sub> (TA). . . . .	142
6.11	Kristallographische Daten von NbBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	143
6.12	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ Å}^2$ in der Struktur von NbBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	144
6.13	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ Å}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von NbBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	144
6.14	Bindungslängen in NbBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	145
6.15	Bindungswinkel in NbBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	146
6.16	Kristallographische Daten von TaBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	147
6.17	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ Å}^2$ in der Struktur von TaBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	148
6.18	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ Å}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von TaBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	148
6.19	Bindungslängen in TaBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	149
6.20	Bindungswinkel in TaBr <sub>5</sub> (TA). . . . .	150
6.21	Kristallographische Daten von NbCl <sub>5</sub> (SeA). . . . .	151

6.22	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	152
6.23	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	152
6.24	Bindungslängen in $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	153
6.25	Bindungswinkel in $\text{NbCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	154
6.26	Kristallographische Daten von $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	155
6.27	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	156
6.28	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	156
6.29	Bindungslängen in $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	157
6.30	Bindungswinkel in $\text{TaCl}_5(\text{SeA})$ . . . . .	158
6.31	Kristallographische Daten von $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	159
6.32	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	160
6.33	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	160
6.34	Bindungslängen in $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	161
6.35	Bindungswinkel in $\text{NbBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	162
6.36	Kristallographische Daten von $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	163
6.37	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	164
6.38	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	164
6.39	Bindungslängen in $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	165
6.40	Bindungswinkel in $\text{TaBr}_5(\text{SeA})$ . . . . .	166
6.41	Kristallographische Daten von $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ . . . . .	167
6.42	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ . . . . .	168
6.43	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ . . . . .	168
6.44	Bindungslängen in $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ . . . . .	169
6.45	Bindungswinkel in $\text{NbCl}_5(\text{PhA})$ . . . . .	170

6.46	Kristallographische Daten von TaCl <sub>5</sub> (PhA). . . . .	171
6.47	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von TaCl <sub>5</sub> (PhA). . . . .	172
6.48	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von TaCl <sub>5</sub> (PhA). . . . .	172
6.49	Bindungslängen in TaCl <sub>5</sub> (PhA). . . . .	173
6.50	Bindungswinkel in TaCl <sub>5</sub> (PhA). . . . .	174
6.51	Kristallographische Daten von NbBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	175
6.52	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von NbBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	176
6.53	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von NbBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	176
6.54	Bindungslängen in NbBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	177
6.55	Bindungswinkel in NbBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	178
6.56	Kristallographische Daten von TaBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	179
6.57	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von TaBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	180
6.58	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von TaBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	180
6.59	Bindungslängen in TaBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	181
6.60	Bindungswinkel in TaBr <sub>5</sub> (PhA). . . . .	182
6.61	Kristallographische Daten von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	183
6.62	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	184
6.63	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	184
6.64	Bindungslängen in [TA–CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	185
6.65	Bindungswinkel in [TA–CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	186
6.66	Kristallographische Daten von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ]. . . . .	187
6.67	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ]. . . . .	188
6.68	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [TA–CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ]. . . . .	188
6.69	Bindungslängen in [TA–CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ]. . . . .	189

6.70	Bindungswinkel in [TA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ]. . . . .	190
6.71	Kristallographische Daten von [TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ]. . . . .	191
6.72	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ]. . . . .	192
6.73	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ]. . . . .	192
6.74	Bindungslängen in [TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ]. . . . .	193
6.75	Bindungswinkel in [TA-CH <sub>2</sub> Br][NbBr <sub>6</sub> ]. . . . .	194
6.76	Kristallographische Daten von [TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ]. . . . .	195
6.77	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ]. . . . .	196
6.78	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ]. . . . .	197
6.79	Bindungslängen in [TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ]. . . . .	197
6.80	Bindungswinkel in [TA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ]. . . . .	198
6.81	Kristallographische Daten von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	199
6.82	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	200
6.83	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	200
6.84	Bindungslängen in [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	201
6.85	Bindungswinkel in [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][NbCl <sub>6</sub> ]. . . . .	202
6.86	Kristallographische Daten von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	203
6.87	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	204
6.88	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	205
6.89	Bindungslängen in [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	206
6.90	Bindungswinkel in [SeA-CH <sub>2</sub> Cl][TaCl <sub>6</sub> ] · 1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	206
6.91	Kristallographische Daten von [SeA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	208
6.92	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	209
6.93	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von [SeA-CH <sub>2</sub> Br][TaBr <sub>6</sub> ] · CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	210

6.94	Bindungslängen in $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	211
6.95	Bindungswinkel in $[\text{SeA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6] \cdot \text{CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	211
6.96	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	213
6.97	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . . . .	214
6.98	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	214
6.99	Bindungslängen in $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	215
6.100	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	216
6.101	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	217
6.102	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ . . . .	218
6.103	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	218
6.104	Bindungslängen in $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	219
6.105	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CH}_2\text{Cl}][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	220
6.106	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ . . . . .	221
6.107	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ . . . .	222
6.108	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ . . . . .	222
6.109	Bindungslängen in $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ . . . . .	223
6.110	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{NbBr}_6]$ . . . . .	224
6.111	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ . . . . .	225
6.112	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ . . . .	226
6.113	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ . . . . .	227
6.114	Bindungslängen in $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ . . . . .	227
6.115	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CH}_2\text{Br}][\text{TaBr}_6]$ . . . . .	228
6.116	Kristallographische Daten von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	229
6.117	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . .	230

6.118	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	230
6.119	Bindungslängen in $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	231
6.120	Bindungswinkel in $[\text{TA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	232
6.121	Kristallographische Daten von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	233
6.122	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	234
6.123	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{TA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	234
6.124	Bindungslängen in $[\text{TA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	235
6.125	Bindungswinkel in $[\text{TA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	236
6.126	Kristallographische Daten von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	237
6.127	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	238
6.128	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	238
6.129	Bindungslängen in $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	239
6.130	Bindungswinkel in $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	240
6.131	Kristallographische Daten von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	241
6.132	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	242
6.133	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	242
6.134	Bindungslängen in $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	243
6.135	Bindungswinkel in $[\text{SeA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	244
6.136	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	245
6.137	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	246
6.138	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	246
6.139	Bindungslängen in $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	247
6.140	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{NbCl}_6]$ . . . . .	248
6.141	Kristallographische Daten von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	249

6.142	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	250
6.143	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	250
6.144	Bindungslängen in $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	251
6.145	Bindungswinkel in $[\text{PhA-CHCl}_2][\text{TaCl}_6]$ . . . . .	252
6.146	Kristallographische Daten von $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	253
6.147	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	254
6.148	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	254
6.149	Bindungslängen in $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	255
6.150	Bindungswinkel in $(\text{TA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	255
6.151	Kristallographische Daten von $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	256
6.152	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	257
6.153	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	257
6.154	Bindungslängen in $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	257
6.155	Bindungswinkel in $(\text{TA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	258
6.156	Kristallographische Daten von $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	259
6.157	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	260
6.158	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	260
6.159	Bindungslängen in $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	261
6.160	Bindungswinkel in $(\text{SeA})[\text{NbCl}_6]$ . . . . .	262
6.161	Kristallographische Daten von $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	263
6.162	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	264
6.163	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	264
6.164	Bindungslängen in $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	265
6.165	Bindungswinkel in $(\text{SeA})[\text{TaCl}_6]$ . . . . .	266

6.166	Kristallographische Daten von $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . . . . .	267
6.167	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . . . . .	268
6.168	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . . . . .	269
6.169	Bindungslängen in $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . . . . .	270
6.170	Bindungswinkel in $[\text{Nb}_2\text{Cl}_4(\text{OPh})_6]$ . . . . .	270
6.171	Kristallographische Daten von $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . .	272
6.172	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	273
6.173	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	274
6.174	Bindungslängen in $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	275
6.175	Bindungswinkel in $[\text{TA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	276
6.176	Kristallographische Daten von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . .	277
6.177	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	278
6.178	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	279
6.179	Bindungslängen in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	280
6.180	Bindungswinkel in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	281
6.181	Kristallographische Daten von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . .	282
6.182	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	283
6.183	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	284
6.184	Bindungslängen in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	285
6.185	Bindungswinkel in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Cl}]_2[\text{Ta}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ . . . . .	286
6.186	Kristallographische Daten von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ . .	287



6.187	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	288
6.188	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	289
6.189	Bindungslängen in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	290
6.190	Bindungswinkel in $[\text{SeA}-\text{CH}_2\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Br}_2$ . . . . .	291
6.191	Kristallographische Daten von $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ . . . . .	292
6.192	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ . . . . .	293
6.193	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ . . . . .	294
6.194	Bindungslängen in $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ . . . . .	295
6.195	Bindungswinkel in $[\text{TA}-\text{CHCl}_2]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Cl}_{18}]$ . . . . .	296
6.196	Kristallographische Daten von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . .	297
6.197	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . .	298
6.198	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . .	299
6.199	Bindungslängen in $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . .	300
6.200	Bindungswinkel in $[\text{TA}-\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}]_2[\text{Nb}_4\text{O}_2\text{Br}_{18}]$ . . . . .	300
6.201	Kristallographische Daten von $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	302
6.202	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	303
6.203	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	303
6.204	Bindungslängen in $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	303
6.205	Bindungswinkel in $(\text{TA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	304
6.206	Kristallographische Daten von $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	305
6.207	Ortskoordinaten und Koeffizient des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors $U_{eq} / 10^3 \text{ \AA}^2$ in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	306
6.208	Koeffizienten $U_{ij} / 10^3 \text{ \AA}^2$ des anisotropen Temperaturfaktors der Atome in der Struktur von $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	306
6.209	Bindungslängen in $(\text{SeA})[\text{WOCl}_4]$ . . . . .	307

6.210 Bindungswinkel in (SeA)[WOCl <sub>4</sub> ]. . . . .	307
--	-----

# Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Beck für das entgegengebrachte Vertrauen bei der Überlassung der interessanten Aufgabenstellung, der stetigen Unterstützung bei der Durchführung sowie den ergiebigen Diskussionen zu diesem Thema.

Herrn Prof. Dr. Glaum danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. Jörg Daniels, Herrn Dr. Gregor Schnakenburg, Herrn Christian Landvogt und Frau Charlotte Rödde danke ich für die zahlreichen Aufnahmen der Beugungsdatensätze am Röntgendiffraktometer.

Ich danke Herrn Norbert Wagner für die Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen und der magnetischen Messungen.

Frau Dr. Petra Krieger-Beck und Frau Gertrud Dittmann möchte ich für Hilfe bei den Synthesen einiger Edukte sowie der stetigen Bereitstellung von absolutierten Lösungsmitteln danken.

Frau Marianne Stanko danke ich für die Abnahme mancher Laborarbeit und der Hilfe bei präparativen Fragen.

Danken möchte ich auch Herrn Daniel Vilela Oliveira für die Durchführung der Quantenchemischen Rechnungen.

Ich danke Herrn Peter Koll und Herrn Tobias Schönberg für die schnelle Anfertigung und Reparatur diverser Glasgeräte für die tägliche Laborarbeit.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die Diskussionen, Ideen und Anregungen zu meinem Thema.